



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**

1803

**ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA  
INDUSTRIAL PARA LA PRODUCCIÓN DE PECTINAS A PARTIR DE  
MANGO Y NARANJA**

**RICARDO DURÁN BARÓN**  
Ingeniero Químico

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MEDELLÍN  
2017**

**ESTUDIO EXPERIMENTAL PARA EL DISEÑO DE UNA PLANTA  
INDUSTRIAL PARA LA PRODUCCIÓN DE PECTINAS A PARTIR DE  
MANGO Y NARANJA**

**RICARDO DURÁN BARÓN**  
**Ingeniero Químico**

**Tesis para optar al título de Doctor en Ingeniería**

**Directora**  
**AÍDA LUZ VILLA HOLGUÍN**



**UNIVERSIDAD  
DE ANTIOQUIA**  
1 8 0 3

**UNIVERSIDAD DE ANTIOQUIA  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DOCTORADO EN INGENIERÍA  
MEDELLÍN  
2017**

*Agradezco a Dios por darme la capacidad y entusiasmo para cumplir este sueño, y a la virgen del Carmen por la fortaleza para superar las dificultades, por iluminarme el camino correcto y enseñarme como recorrerlo*

### ***Dedicatoria***

*Dedico este logro a la memoria de mi mamá, Edilma Barón, por creer siempre en mí, brindarme su apoyo incondicional. Serías la más feliz y con entusiasmo te lo dedico desde el lugar hermoso donde te tiene el Creador.*

*A papá, José del Carmen Durán, quien nunca me ha abandonado, por ser modelo de rectitud, honestidad y trabajo, cualidades que humildemente he intentado seguir*

*A Yorma Brito, compañera inseparable, por su comprensión y apoyo, quien tuvo la templanza y aguante con la esperanza de un futuro mejor.*

*A mi hijo Ricardo José, motivo indiscutible para seguir adelante, que me brindó su permanente amor y compañía, siempre en espera de mi regreso.*

*A mi bella hija Sofía, quien fue fruto de esta travesía, y aguantó desde antes de nacer mis angustias por no poder asistir a su nacimiento, siempre dulce, amorosa e incondicional con su papá.*

## **AGRADECIMIENTO**

Un agradecimiento de afecto a mis hermanos Rodrigo y Dagoberto por su apoyo, aliento y respaldo fraternal para seguir adelante y a Robinson por su apoyo desde el infinito y que descansa en paz.

Un agradecimiento especial a mi tutor Aída Luz Villa Holguín, por su acompañamiento, apoyo y motivación en todo momento y a la Prof. Consuelo Montes (Q.E.P.D.), quien me recibió y dio la oportunidad de ingresar al Grupo Catálisis Ambiental, a cuyos integrantes (profesores, estudiantes y auxiliares) siempre llevaré con inmensa gratitud en mi corazón.

Agradecimiento especial a la Ingeniera Lina González, por su orientación, dedicación y amistad y a la profesora María Teresa Flórez por sus acertados y entusiasmados consejos.

Al profesor José Rabí de la Universidad de Sao Paulo, por permitirme realizar la pasantía y brindarme la orientación y acompañamiento en la simulación del proceso.

A la Universidad Popular del Cesar, la Gobernación del Cesar, Colciencias y la Universidad de Antioquia por la Beca Doctoral.

A los miembros del Grupo de investigación Optimización Agroindustrial de la Universidad Popular del Cesar por su apoyo y siempre buena disposición.

Agradezco a toda la familia que siempre ha estado pendiente de mis avances, orgullosos y atentos en cada actividad en la que me embarco. En especial a mi tío Antonio Montaña que con su experiencia y testimonios de vida se ha ganado mi respeto.

Por último, agradezco a todas y cada una de las personas que siempre por diferentes circunstancias han estado al lado mío. Dios les bendiga.



## CONTENIDO

<b>1. CAPÍTULO 1. CALIDAD Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL SUELO ASOCIADO A SISTEMAS DE CULTIVARES DE NARANJA Y MANGO EN EL DEPARTAMENTO DEL CESAR</b> .....	2626
<b>1.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	2626
<b>1.2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	28
<b>1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	300
1.3.1. Cultivares de naranja valencia.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b> 0
1.3.2. Cultivares de mango.vallenato .....	31
1.3.3. Suelos. Parámetros fisicoquímicos.....	31
1.3.3.1. Los Deseos (El Carmen).....	431
1.3.3.2. Nueva Esperanza (Higo amarillo) .....	<b>3¡Error! Marcador no definido.</b>
1.3.3.3. La Mina (Valledupar) .....	43
1.3.3.4. La Estancia (Guacoche).....	48
<b>1.4. CONCLUSIONES</b> .....	54
<b>1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	54
<b>2. CAPÍTULO 2. EVOLUCIÓN DE LOS PARAMETROS DE CALIDAD DE CULTIVARES DE NARANJA Y MANGO</b> .....	57
<b>2.1 INTRODUCCIÓN</b> .....	57
<b>2.2 MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	63
<b>2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	65
2.3.1 Calidad de los frutos .....	65
<b>2.4 CONCLUSIONES</b> .....	69
<b>2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	70
<b>3. CAPÍTULO 3. EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL ASISTIDA POR MICROONDAS CON Y SIN DISOLVENTE Y POSTERIOR EXTRACCIÓN DE PECTINA POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL</b> .....	73
<b>3.1 INTRODUCCIÓN</b> .....	73
<b>3.2 MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	74
3.2.1 Selección de materiales .....	74
3.2.2 Extracción de aceite esencial.....	75

3.2.3	Composición química del aceite esencial.....	75
3.2.4	Análisis de los poros de la cáscara de naranja y mango por microscopía electrónica de barrido.....	75
3.2.5	Extracción de pectina.....	76
3.2.6	Análisis estadístico de los resultados.....	76
<b>3.3</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>76</b>
3.3.1	Extracción del aceite esencial y pectina a diferentes potencias del microondas y diferentes tiempos .....	76
3.3.2	Análisis de los poros de la cáscara de naranja y mango por Microscopía Electrónica de Barrido.....	79
3.3.3	Efecto de la etapa de madurez de naranja en aceite esencial, el rendimiento de la extracción de pectina y la composición química del aceite .....	79
<b>3.4</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>81</b>
<b>3.5</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>81</b>
<b>4.</b>	<b>CAPÍTULO 4. OPTIMIZACIÓN DE EXTRACCIÓN DE PECTINAS POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL Y MICROONDAS Y SU CARACTERIZACIÓN MACROMOLECULAR .....</b>	<b>83</b>
<b>4.1.</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>83</b>
4.1.1.	Componentes del fruto de la naranja.....	83
4.1.2.	Estructura de la pectina.....	85
4.1.3.	Producción de pectinas.....	88
<b>4.2.</b>	<b>MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>96</b>
4.2.1.	Preparación de la muestra.....	96
4.2.2.	Análisis químico de cáscaras de naranja y mango.....	96
4.2.3.	Extracción de pectina.....	96
4.2.4.	Diseño experimental y análisis estadístico.....	96
4.2.5.	Caracterización de pectinas.....	98
<b>4.3.</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>97</b>
4.3.1.	Extracción por calentamiento convencional.....	97
4.3.2.	Extracción por calentamiento con microondas.....	126
4.3.3.	Análisis macromolecular de pectinas extraídas y optimizadas .....	148
<b>4.4.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>158</b>
<b>4.5.</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>159</b>

<b>5. CAPÍTULO 5. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN PARA LA EXTRACCIÓN Y DEGRADACIÓN DE LA PECTINA.....</b>	<b>166</b>
<b>5.1 INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>166</b>
5.1.1. Tipos de reactores.....	166
5.1.2. Cinética de extracción y degradación.....	167
5.1.3. Método lattice Boltzmann (LBM).....	170
<b>5.2 MATERIALES Y MÉTODOS.....</b>	<b>172</b>
<b>5.3 Resultados y discusión.....</b>	<b>175</b>
5.3.1. Naranja.....	175
5.3.2. Mango.....	177
<b>5.4 CONCLUSIONES.....</b>	<b>180</b>
<b>5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>180</b>
<b>6. CAPÍTULO 6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE PECTINAS EXTRAÍDAS DE MESOCARPIO Y EXOCARPIO DE FRUTOS DE NARANJA VALENCIANA (<i>citrus sinensis</i>) Y MANGO VALLENATO (<i>mangífera indica L.</i>).....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>6.1. INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>6.2. MATERIALES Y MÉTODOS .....</b>	<b>186</b>
6.2.1. Aplicación de las pectinas .....	186
<b>6.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>189</b>
6.3.1. Comportamiento viscoelástico de los fluidos.....	¡Error! Marcador no definido.2
6.3.1.1 Naranja.....	189
6.3.1.2. Mango.....	205
6.3.2. Efecto de las variables sobre el comportamiento reológico de pectinas de naranja y mango .....	196
6.3.3. Aplicación de pectinas en una bebida refrescante .....	198
6.3.4. Producción de yogurt bajo en grasa tipo batido con pectina de naranja como estabilizante.....	198
6.3.5. Aplicación de pectinas de naranja en una biopelícula comestible.....	203
<b>6.4. CONCLUSIONES.....</b>	<b>205</b>
<b>6.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>213</b>
<b>7. CAPÍTULO 7. DISEÑO Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE PECTINAS .....</b>	<b>216</b>

<b>7.1. INTRODUCCIÓN</b> .....	216
<b>7.2. MATERIALES Y MÉTODOS</b> .....	217
7.2.1. Reacción de obtención de pectina .....	217
7.2.2. Evaluación de propiedades de componentes no convencionales.....	21710
7.2.3. Diagrama de proceso. ....	219
<b>7.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	224
7.3.1. Propiedades físicas. ....	225
7.3.2. Parámetros reológicos.....	226
7.3.3. Condiciones de calentamiento y enfriamiento.....	227
7.3.4. Diseño de tanques.....	233
7.3.5. Diseño del tren de filtración .....	233
7.3.6. Diseño del secador.....	234
7.3.7. Sistema de recuperación de etanol.....	234
7.3.8. Balance de energía.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
7.3.9. Evaluación económica.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>7.4. CONCLUSIONES</b> .....	237
<b>7.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	237

## LISTA DE TABLAS

### CAPÍTULO 1

<b>Tabla 1.1</b> Límites del estado de calidad en la fertilidad natural de los suelos.....	26
<b>Tabla 1.2.</b> Perfil modal del suelo “Los Deseos”.....	34
<b>Tabla 0.3.</b> Descripción del perfil modal del suelo “Nueva Esperanza”.....	40
<b>Tabla 0.4</b> Comparación entre las necesidades nutricionales para la producción de naranja Valencia y las encontradas en el estudio.....	42
<b>Tabla 0.5</b> Descripción del perfil modal del suelo “La Mina”.....	47
<b>Tabla 0.6</b> Descripción del perfil modal del suelo “La Estancia”.....	51
<b>Tabla 0.7</b> Propiedades químicas de suelo con cultivares de Mango vallenato en el primer horizonte.....	52
<b>Tabla 0.8</b> Comparación entre las variables agroecológicas óptimas para la producción de mango vallenato y las encontradas en el estudio (CNTAF, 2002).....	54

### CAPÍTULO 2

<b>Tabla 2.1</b> Importancia de los nutrientes en la calidad del fruto de naranja.....	59
<b>Tabla 2.2</b> Importancia de los nutrientes en la calidad del fruto de mango. ....	61
<b>Tabla 2.3.</b> Parámetros de calidad asociados a frutos de <i>Naranja x var. Valencia</i> en dos cultivares del Cesar.....	66
<b>Tabla 2.4.</b> Parámetros de calidad del jugo e índice de madurez asociados a frutos de <i>Naranja x var. Valencia</i> en dos cultivares del Cesar.....	66
<b>Tabla 2.5</b> Contenido de compuestos fenólicos en base seca presentes en jugo de naranja Valenciana. Cultivar <i>Nueva Esperanza</i> . Año 2010.....	67
<b>Tabla 2.6.</b> Parámetros de calidad asociados a frutos de <i>Mango x var. Vallenato</i> en dos cultivares del Cesar.....	68
<b>Tabla 2.7.</b> Parámetros de calidad de la pulpa asociados a frutos de <i>Mango x var. Vallenato</i> en dos cultivares del Cesar.....	69
<b>Tabla 2.8</b> Contenido de compuestos fenólicos presentes en pulpa de mango vallenato “ <i>La Estancia</i> ”. Año 2010.....	69

### CAPÍTULO 3

<b>Tabla 3.1</b> Efecto de la potencia del microondas sobre el color del aceite esencial, contenido de limoneno y rendimiento de extracción de aceite esencial a 30 min de extracción.....	76
<b>Tabla 3.2</b> Efecto del tiempo de exposición al microondas a 600 W sobre el contenido de aceite esencial (% en base seca) y rendimiento de extracción de pectina de cáscaras de naranja de madurez 2 con solvente (WS) y sin solvente (NS).....	78
<b>Tabla 3.3</b> Efecto del estado de madurez de la naranja sobre el rendimiento del aceite esencial, la extracción de pectina y el contenido de monoterpenos (%).....	80
<b>Tabla 3.4</b> Contenido de pectina y aceite en la semilla de mango.....	81

## CAPÍTULO 4

<b>Tabla 4.1</b> Extracción de pectina por diferentes métodos de extracción de cáscaras de cítricos y otras especies .....	90
<b>Tabla 4.2</b> Extracción de pectina por diferentes métodos de extracción de cáscaras de mango de diferentes variedades. ....	94
<b>Tabla 4.3</b> Variables y niveles del diseño experimental .....	95
<b>Tabla 4.4</b> Variables y niveles del diseño experimental .....	97
<b>Tabla 4.5</b> Características químicas de las cáscaras de naranja y mango .....	97
<b>Tabla 4.6</b> Rendimiento de pectinas extraída de cáscaras de naranja finca “Nueva Esperanza” con calentamiento convencional, hidrólisis ácida con diferentes ácidos 0,5 N .....	98
<b>Tabla 4.7</b> Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido clorhídrico .....	98
<b>Tabla 4.8</b> Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido clorhídrico .....	103
<b>Tabla 4.9</b> Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido nítrico.....	105
<b>Tabla 4.10</b> Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido nítrico .....	108
<b>Tabla 4.11</b> Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido cítrico.....	109
<b>Tabla 4.12</b> Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido cítrico .....	111
<b>Tabla 4.13</b> Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de naranja .....	113
<b>Tabla 4.14</b> Variables, niveles y respuestas del rendimiento con diferentes ácidos cáscaras de mango vallenato, calentamiento convencional .....	113
<b>Tabla 4.15</b> Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido clorhídrico .....	114
<b>Tabla 4.16</b> Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de mango con ácido clorhídrico.....	116
<b>Tabla 4.17</b> Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ).....	114
<b>Tabla 4.18</b> Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de mango con ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ) .....	120
<b>Tabla 4.19</b> Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ).....	122
<b>Tabla 4.20</b> Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de mango con ácido cítrico (C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ).....	124
<b>Tabla 4.21</b> Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de mango vallenato, calentamiento convencional .....	126
<b>Tabla 4.22</b> Determinación de la relación sólido líquido extracción con microondas.....	127
<b>Tabla 4.23</b> Tiempo óptimo para alcanzar temperatura de inactivación de enzimas .....	128
<b>Tabla 4.24</b> Resultados para determinar tiempos de extracción en cáscaras de naranja.....	128
<b>Tabla 4.25</b> Volumen de ácido para lograr un pH con cáscaras de naranja y mango .....	129

<b>Tabla 4.26</b> Rendimiento de pectinas a partir de cáscaras de naranja finca “Nueva Esperanza”, hidrólisis ácida con diferentes ácidos, 0,5 N y microondas.....	129
<b>Tabla 4.27</b> Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido clorhídrico (HCl). Calentamiento con microondas ....	130
<b>Tabla 4.28</b> Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido nítrico (HNO <sub>3</sub> ). Calentamiento con microondas .....	129
<b>Tabla 4.29</b> Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido cítrico. Calentamiento con microondas .....	1361
<b>Tabla 4.30</b> Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de naranja, calentamiento microondas.....	138
<b>Tabla 4.31</b> Rendimiento de pectinas a partir de mango vallenato finca “La Estancia”, hidrólisis ácida con diferentes ácidos, 0,5 N y microondas .....	139
<b>Tabla 4.32</b> Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido clorhídrico. Calentamiento con microondas .....	140
<b>Tabla 4.33</b> Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido nítrico. Calentamiento con microondas.....	143
<b>Tabla 4.34</b> Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido cítrico. Calentamiento con microondas .....	145
<b>Tabla 4.35</b> Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de mango. Calentamiento microondas.....	148
<b>Tabla 4.36</b> Comparación de calidad de pectina obtenida de cáscaras de naranja con diferentes formas de calentamiento (Durán y Villa, 2014) .....	148
<b>Tabla 4.37</b> Uniones glicosiladas presenten en pectina extraída de naranja .....	151
<b>Tabla 4.38</b> Comparación de calidad de pectina obtenida de cáscaras de mango a diferentes formas de calentamiento (Durán y Villa, 2013) .....	153
<b>Tabla 4.39</b> Uniones glicosiladas presenten en pectina extraída de mango .....	156

## CAPÍTULO 5

<b>Tabla 5.1</b> Parámetros de extracción de pectina de cáscaras de naranja (Durán et al., 2011) .....	175
<b>Tabla 5.2</b> Parámetros de extracción de pectina obtenidos a través de mejor ajuste de perfiles simulados contra datos experimentales. ....	177
<b>Tabla 5.3</b> Parámetros de la extracción de pectina de cáscaras de mango (Durán y Villa, 2011) .....	178
<b>Tabla 5.4</b> Coeficientes de correlación entre datos experimentales (rendimientos de extracción) (Durán et al., 2015) y la simulación correspondiente en LBM realizada en este trabajo para 2 mm de espesor .....	179
<b>Tabla 5.5</b> Parámetros de extracción de pectina finamente ajustados obtenidos por comparación con simulación LBM de rendimientos de extracción con datos experimentales (Durán y Villa, 2012). .....	179

## CAPÍTULO 6

<b>Tabla 6.1</b> Análisis varianza para pectina de naranja a 0,25% .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 6.2</b> Análisis varianza para pectina de naranja a 0,5% .....	196
<b>Tabla 6.3</b> Análisis varianza para pectina de mango a 0,25% .....	197

<b>Tabla 6.4</b> Análisis de varianza para pectina de mango a 0,5% .....	197
<b>Tabla 6.5</b> Efecto de las variables sobre el comportamiento reológico de las pectinas de naranja y mango .....	198
<b>Tabla 6.6</b> Comparación de promedios de atributos sensoriales entre tratamientos .....	200
<b>Tabla 6.7</b> Caracterización del yogurt producido con pectina experimental.....	201
<b>Tabla 6.8</b> Determinación de aporte calórico teórico de yogurt bajo en grasa con adición de pectina extraída de concentración óptima.....	202

## CAPÍTULO 7

<b>Tabla 7.1</b> Características químicas de la cáscaras de naranja finca “Nueva Esperanza” .....	217
<b>Tabla 7.2</b> Lista de componentes convencionales y no convencionales .....	218
<b>Tabla 7.3</b> Escalas de producción de una planta de producción de jugo .....	225
<b>Tabla 7.4</b> Estimación de propiedades de moléculas no convencionales. ....	225
<b>Tabla 7.5</b> Propiedades termofísicas de corrientes líquidas .....	227
<b>Tabla 7.6</b> Condiciones de calentamiento y enfriamiento.....	227
<b>Tabla 7.7</b> Temperatura y tiempo de operación de principales etapas del proceso de producción .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 7.8</b> Resultados de las corrientes de la simulación .....	229
<b>Tabla 7.9</b> Dimensiones de tanques .....	233
<b>Tabla 7.10.</b> Unidades de filtración.....	235
<b>Tabla 7.11</b> Requerimientos energéticos por batch.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 7.12</b> Consumo y costo de servicios auxiliares por un batch y costos de equipos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 7.13</b> Costos directos, indirectos y otros costos .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 7.14</b> Costos de producción por mes.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 7.15</b> Gastos de administración por mes .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 7.16</b> Relación entre ingresos y egresos.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

<b>Figura 1.1</b> Posición geográfica de las localidades de Valledupar y Chimichagua.....	28
<b>Figura 1.2</b> Posición geográfica sitios muestreo cultivares de naranja valencia en Chimichagua .....	29
<b>Figura 1.3</b> Posición geográfica sitios muestreo cultivares de mango vallenato en Valledupar .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>



<b>Figura 1.4</b> Calicatas con los horizontes de los puntos de muestreo “Los Deseos”(El Carmen).....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 1.5</b> Perfil de pH y conductividad eléctrica (CE) por calicata suelo “Los Deseos”. Parte baja (A) y parte alta (B) .....	33
<b>Figura 1.6</b> Perfil de materia orgánica y fósforo disponible por calicata suelo “Los Deseos”. Parte baja (A) y parte alta (B) .....	33
<b>Figura 1.7</b> Perfil de nutrientes de los horizontes del suelo “Los Deseos”.....	34
<b>Figura 1.8</b> Calicatas con los perfiles del suelo y ubicación de los puntos de muestreo.....	37
<b>Figura 1.9</b> Perfil de pH y Conductividad eléctrica del horizonte del suelo Nueva Esperanza. ...	38
<b>Figura 1.10</b> Perfil de materia orgánica y fósforo aprovechable de los diferentes horizontes del suelo “Nueva Esperanza”.....	39
<b>Figura 1.11</b> Perfil de nutrientes de los horizontes del suelo “Nueva Esperanza” .....	39
<b>Figura 1.12</b> Perfil típico suelo “La Mina”.....	43
<b>Figura 1.13</b> Perfil de pH y conductividad eléctrica del Horizonte del suelo “La Mina”.....	44
<b>Figura 1.14</b> Perfil de materia orgánica y fósforo aprovechable en los diferentes horizontes del suelo “La Mina”.....	44
<b>Figura 1.15</b> Perfil de nutrientes en los diferentes horizontes del suelo “La Mina”.....	4
	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura 1.16</b> Perfil típico (a) y presencia de nivel freático (b) en suelo “La Estancia”... ..	48
<b>Figura 1.17</b> Perfil de pH y conductividad eléctrica del Horizonte del suelo “La Estancia”.....	48
<b>Figura 1.18</b> Perfil de materia orgánica y fósforo aprovechable en los diferentes horizontes del suelo “La Estancia.....	49
<b>Figura 1.19</b> Perfil de nutrientes en los diferentes horizontes del suelo “La Estancia”.....	50
<b>Figura 1.20</b> Presencia de raíces gruesas que atraviesan los horizontes en el suelo “La Mina”.....	52
 <b>CAPÍTULO 2</b>	
Figura 2.1 Posición geográfica de las localidades de Valledupar y Chimichagua.....	64
Figura 2.2 Estructura general de los frutos de Naranja y Mango en estudio.....	65
 <b>CAPÍTULO 3</b>	
<b>Figura 3.1</b> Extracción aceite esencial de naranja a diferentes potencias .....	77
<b>Figura 3.2</b> Estados de las cáscaras de naranja a diferentes tiempos de extracción de aceite esencial sin (a) y con solvente (b) .....	77
<b>Figura 3.3</b> Rendimiento de aceite vs potencia en cáscaras de mango .....	78
<b>Figura 3.4</b> Microscopía Electrónica de Barrido de cáscara de naranja fresca (a), después de extracción de pectina (b).....	79
<b>Figura 3.5</b> Microscopía Electrónica de Barrido de cáscara de mango fresco (a), después de extracción de pectina (b).....	79
 <b>CAPÍTULO 4</b>	
<b>Figura 4.1</b> Partes del fruto de la naranja.....	83

<b>Figura 4.2</b> Microfotografía electrónica de barrido del albedo de un fruto de naranja dulce.....	84
<b>Figura 4.3</b> Representación esquemática de la estructura básica de la pectina.....	85
<b>Figura 4.4</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento por HCl. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	100
<b>Figura 4.5</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con HCl. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	100
<b>Figura 4.6</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con D.E. por HCl. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c).....	104
<b>Figura 4.7</b> Efecto de las variables del proceso en el D.E. de la pectina extraída con HCl. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c).....	105
<b>Figura 4.8</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento por ácido nítrico. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c).....	107
<b>Figura 4.9</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	107
<b>Figura 4.10</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento por ácido cítrico. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c).....	110
<b>Figura 4.11</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	110
<b>Figura 4.12</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con DE por ácido cítrico. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	112
<b>Figura 4.13</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico. Tiempo vs temperatura (a), Temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	112
<b>Figura 4.14</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido clorhídrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	115
<b>Figura 4.15</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c).....	116
<b>Figura 4.16</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con grado de esterificación (ácido clorhídrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c).....	117
<b>Figura 4.17</b> Efecto de las variables del proceso en el grado de esterificación de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	118
<b>Figura 4.18</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido nítrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	119
<b>Figura 4.19</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	120
<b>Figura 4.20</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con grado de esterificación (ácido nítrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	121
<b>Figura 4.21</b> Efecto de las variables del proceso en el grado de esterificación de la pectina extraída con ácido nítrico, mango vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c).....	121

<b>Figura 4.22</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido cítrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	123
<b>Figura 4.23</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, mango vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	123
<b>Figura 4.24</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con grado de esterificación (ácido cítrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	125
<b>Figura 4.25</b> Efecto de las variables del proceso en el grado de esterificación de la pectina extraída con ácido cítrico, mango vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c) .....	126
<b>Figura 4.26</b> Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido clorhídrico) naranja valencia, calentamiento con microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	132
<b>Figura 4.27</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, naranja, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f).....	133
<b>Figura 4.28</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	135
<b>Figura 4.29</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, naranja, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f).....	135
<b>Figura 4.30</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, naranja, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	137
<b>Figura 4.31</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, naranja, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f).....	138
<b>Figura 4.32</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c).....	141
<b>Figura 4.33</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f).....	142
<b>Figura 4.34</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	144
<b>Figura 4.35</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f).....	145
<b>Figura 4.36</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, mango, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c) .....	147

<b>Figura 4.37</b> Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, mango, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f).....	147
<b>Figura 4.38</b> Distribución peso molecular de pectina de naranja extraída con calentamiento convencional.....	150
<b>Figura 4.39</b> Distribución peso molecular pectina de naranja extraída con calentamiento por microondas.....	150
<b>Figura 4.40</b> Infrarrojo de pectina de naranja calentamiento convencional .....	153
<b>Figura 4.41</b> Infrarrojo de pectina de naranja calentamiento microondas. ....	153
<b>Figura 4.42</b> Distribución peso molecular pectina de mango extraída con calentamiento convencional.....	155
<b>Figura 4.43</b> Distribución peso molecular pectina de mango extraída con calentamiento microondas .....	155
<b>Figura 4.44</b> Infrarrojo de pectina de mango por calentamiento convencional .....	158
<b>Figura 4.45</b> Infrarrojo de pectina de mango por calentamiento por microondas .....	158

## CAPÍTULO 5

<b>Figure 5.1.</b> Corte transversal de las cáscaras modeladas como placas delgadas cuadradas ....	166
<b>Figura 5.2</b> Dato experimental y simulación LBM de extracción de pectina de cáscara de naranja por calentamiento convencional y pH 1,5. Efecto de grosor de losa sobre el rendimiento a (a) 90°C y (b) 85°C. ....	176
<b>Figura 5.3</b> Dato experimental y simulación LBM de extracción de pectina desde cáscara de naranja para calentamiento con microondas y pH 1,5. Efecto del grosor de la losa sobre el rendimiento a 85°C.....	176
<b>Figura 5.4</b> Rendimiento de extracción de pectina de cáscara de mango bajo calentamiento convencional y pH 2,0. Dato experimental (grosor 2 mm) y simulación LBM (grosor= 2,0, 1,5 y 1,0 mm) para extracción a (a) 90°C y (b) 85°C.....	178
<b>Figura 5.5</b> Rendimiento de extracción de pectina de cáscara de mango bajo calentamiento microondas a 85°C y pH 2,0. Dato experimental (grosor 2 mm) y simulación LBM (grosor 2,0, 1,5 y 1,0 mm) para extracción a (a) 90°C y (b) 85°C.....	178

## CAPÍTULO 6

<b>Figura 6.1</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de naranja a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b) y pH = 3,4 (c). Pectina comercial a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (d); pH = 2,8 (e) y pH = 3,4 (f).....	182
<b>Figura 6.2.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de naranja a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b) y pH = 3.4 (c). Pectina	

comercial a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (d); pH = 2,8 (e) y pH = 3,4 (f).....	183
<b>Figura 6.3</b> 1Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectina experimental de naranja a 0,25%; 30, 50 y 70 °C; pH 3,4 y diferentes °Brix. 55 °Brix (a), 65°Brix (b) y pectina comercial 0,25%; 30, 50 y 70°C, pH 3,4, 55° Brix(c) y 65°Brix (d).....	184
<b>Figura 6.4.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de naranja a 0,25% de pectina, 75°Brix, a 30, 50 y 70°C y pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b); pH = 3,4 (c) .....	185
<b>Figura 6.5.</b> Comportamiento de la gel con 0,5%, 55°Brix con pH = 2,2 (a), 2,8 (b) y 3,4 (c)....	185
<b>Figura 6.6.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de naranja 0,5%, 55°Brix; 30, 50, y 70°C, pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b) y pH = 3,4 (c) y pectina comercial a 0,5%, 55°Brix; 30, 50, y 70°C, pH = 2,2 (d), pH = 2,8 (e), pH = 3,4.....	186
<b>Figura 6.72</b> Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectina experimental de naranja a 0,5%, 55 °Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,8 (a) y pH 3,4 (b) y pectina comercial 0,5%, 55°Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,8 (c) y pH 3,4 (d).	187
<b>Figura 6.8.</b> Comportamiento de la gel con 0,5%, 65 °Brix con pH = 2,2 (a), 2,8 (b) y 3,4 (c). .....	187
<b>Figura 6.9</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de naranja 0,5%, 65°Brix; 30, 50 y 70°C a pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b); pH = 3,4 (c) y pectina comercial 0,5%, 65°Brix; 30, 50 y 70 °C a pH = 2,2 (d), pH = 2,8 (e), pH = 3,4 (f).....	188
<b>Figura 6.103</b> Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectina experimental de naranja a 0,5%, 65°Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,2 (a) y pH 2,8 (b) y pectina comercial de naranja a 0,5%, 55°Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,8 (c) y pH 3,4 (d). .....	195
<b>Figura 6.11.</b> Comportamiento de la gel con 0,5%, 75°Brix con pH = 2,2 (a), y 3,4 (b).....	189
<b>Figura 6.12</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de naranja 0,5%, 75°Brix; 30, 50 y 70°C, pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b); pH = 3,4 (c), y pectina comercial 0,5%, 75°Brix; 30, 50 y 70°C, pH = 2,2 (d), pH = 2,8 (e), pH = 3,4 (f) .....	190
<b>Figura 6.13</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de mango 0,25%, 55°Brix, pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b), pH = 3,4 (c) .....	192
<b>Figura 6.14</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de mango 0,25%, 65°Brix, pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b), pH = 3,4 (c) .....	192
<b>Figura 6.154</b> Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectina experimental de naranja a 0,25%, pH =3,4; 30, 50 y 70°C, 55 °Brix (a) y 65°Brix (b).....	192
<b>Figura 6.16.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de mango 0,25%, 75°Brix, pH = 2,2 (a); 0,25%, 75°Brix, pH = 2,8 (b); 0,25%, 75°Brix, pH = 3,4 (c) .....	193
<b>Figura 6.17.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de mango 0,5%, 55°Brix, pH = 2,2 (a); 0,5%, 55°Brix, pH = 2,8 (b); 0,5%,55°Brix, pH = 3,4 (c) .....	193
<b>Figura 6.185</b> Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectina experimental de naranja a 0,5%, 55°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 2,8 (a) y 0,25%, 65°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 3,4 (b). .....	194
<b>Figura 6.19.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de mango 0,5%, 65°Brix, pH = 2,2 (a); 0,5%, 65°Brix, pH = 2,8 (b); 0,5%,65°Brix, pH = 3,4 (c) .....	194
<b>Figura 6.20</b> Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectinas de mango a 0,5%, 65°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 2,2 (a) y pH = 2,8 (b).....	195

<b>Figura 6.21.</b> Comportamiento reológico $G'$ y $G''$ de pectina experimental de mango 0,5%, 75°Brix, pH = 2,2 (a); 0,5%, 75°Brix, pH = 2,8 (b); 0,5%,75°Brix, pH = 3,4 (c)	195
<b>Figura 6.22</b> Viscosidad compleja $\mu^*$ de pectinas de mango a 0,5%, 75°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 2,2 (a) y pH = 2,8 (b).	196
<b>Figura 6.23</b> Comportamiento del pH y acidez durante los días de evaluación, con diferentes concentraciones de pectina. Pectina experimental: T1, 0,15%; T2, 0,3%; T3, 0,45%. Pectina comercial: T4, 0,15%; T5, 0,3%; T6, 0,45% y testigo (T7) sin pectina.	199
<b>Figura 6.24</b> Comportamiento de la sinéresis y viscosidad a los 10 días de evaluación. Pectina experimental: T1, 0,15%; T2, 0,3%; T3, 0,45%. Pectina comercial: T4, 0,15%; T5, 0,3%; T6, 0,45% y testigo (T7) sin pectina.	200
<b>Figura 6.26</b> Micrografías obtenidas mediante SEM a 100 (izquierda) y 1000x (derecha) de la superficie interna de las diferentes películas. a: mezcla (0:100), b: mezcla (25:75), c: mezcla (50:50), d: mezcla (75:25), e: mezcla (100:0).	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>

## CAPÍTULO 7

<b>Figura 7.1</b> Aproximación componente MONPECTI ( $C_{13}O_{13}H_{20}$ ).	218
<b>Figura 7.2</b> Aproximación componente RXNPECTI ( $C_{12}O_{13}H_{18}$ ).	218
<b>Figura 7.3</b> Diagrama de proceso de la planta de obtención de pectina.	220
<b>Figura 7.4</b> Curva de secado para gel de pectina	222
<b>Figura 7.5</b> Viscosidad (Pa*s) como una función de la velocidad de cizalla (1/s)	227
<b>Figura 7.6</b> Componentes de un filtro prensa de marcos y placas.	
<b>¡Error! Marcador no definido.</b>	

## LISTA DE ANEXOS

ANEXO 1 ANÁLISIS DE PESTICIDAS.....	232
ANEXO 2 ANÁLISIS DE PESTICIDAS.....	239
ANEXO 3 IMPACTOS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN .....	252
ANEXO 4 PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DERIVADA DE LA TESIS .....	255
ANEXO 5 PASANTÍA EN EMPRESA DE LACTEOS. KLARENS S.A.....	248
ANEXO 6. RESULTADOS DEL SOFTWARE ASPEN PARA CADA UNIDAD DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE PECTINAS.....	259
<b>Tabla A0.1</b> Parámetros fisicoquímicos. Parte baja de la colina, suelo “Los Deseos”.....	232
<b>Tabla A1.2.</b> Parámetros fisicoquímicos. Parte alta de la colina, suelo “Los Deseos”.....	232
<b>Tabla A1.3.</b> Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes del suelo “Nueva Esperanza”.....	233
<b>Tabla A1.4.</b> Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes del suelo “La Estancia”.....	234
<b>Tabla A1.5</b> Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes del suelo “La Mina”.....	235
<b>Tabla A1.6</b> Evaluación de la calidad de la naranja de la finca “Los Deseos” .....	235
<b>Tabla A1.7.</b> Evaluación de la calidad del mango Vallenato Finca “La Estancia” .....	236
<b>Tabla A.0.8.</b> Evaluación de la calidad del mango Vallenato corregimiento “La Mina”.....	236
<b>Tabla A5.1</b> Dosis de pectina en jugos de fruta y bebidas.....	
..... <i>¡Error! Marcador no definido.</i>	
<b>Tabla A5.2</b> Dosis de pectina en bebidas con base a leche / yogurt y fruta. <b>¡Error! Marcador no definido.</b>	
<b>Tabla A5.3</b> Requerimientos de materia prima e insumos .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla A5.4</b> Elementos y equipos requeridos .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla A5.5</b> Condiciones de pH en obtención de pectina al agregar el ácido cítrico comercial .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla A5.6</b> Calidad de la pectina obtenida .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla A5.7.</b> Contenido de ácido galacturónico muestra de pectina .....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla A5.8</b> Resultados de pruebas de solubilidad al producto.....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Figura A.5.1</b> Preparación de materiales e insumos.....	259
<b>Figura A5.2</b> Inactivación de enzimas .....	259
<b>Figura A5.3</b> Proceso de extracción de pectina con cáscara de naranja .....	259
<b>Figura A5.4</b> Proceso de filtración del extracto de pectina de naranja .....	260
<b>Figura A5.5</b> Proceso de precipitación (adición de alcohol y agitación manual) .....	2603
<b>Figura A5.6</b> Proceso de filtrado de pectina con alcohol .....	261
<b>Figura A5.7</b> Secado de pectina al aire .....	261
<b>Figura A5.8</b> Muestra para secar y secado en estufa .....	262
<b>Figura A5.9</b> Estado de la pectina para molienda y tamizado .....	262
<b>Figura A5.10</b> Molienda de pectina en molino de tornillo .....	263
<b>Figura A5.11</b> Capacidad de gelificación de pectinas obtenidas preparadas a diferentes concentraciones .....	264

## RESUMEN

El presente proyecto se desarrolló con el objetivo de determinar el efecto de los parámetros de extracción de pectina de la naranja valencia (*Citrus sinensis* Osbeck) y mango Vallenato (*Mangifera indica*) que se producen en el Departamento del Cesar, para obtener la mayor cantidad y calidad de pectina ya que las propiedades físicas y químicas de la pectina obtenida son función de la naturaleza de la planta y su entorno, de la variedad, del estado de maduración, la metodología de extracción y el mecanismo por el cual el extractante entra a la pared celular y la composición y estructura de los polisacáridos que se encuentran en la pared celular.

En el capítulo 1, se presenta el estudio realizado de suelos, se muestrearon cuatro lotes en el Departamento de Cesar (Colombia), dos en los que se cultivaba mango vallenato (La Mina, La Estancia) y dos en los que se cultivaba naranja valencia (Los Deseos y Nueva Esperanza) para describir los horizontes y las propiedades diagnósticas y en el capítulo 2, se presentan las características del fruto de la naranja y del mango vallenato a diferentes estados de madurez. Se encontró que los suelos cultivados con naranja y mango, presentan las condiciones agrológicas y ambientales requeridas para el cultivo de naranja a escala industrial con deficiencias nutricionales. Para la naranja, el contenido de azúcares, el índice de madurez y el pH aumenta a medida que aumentó la maduración del fruto. En mango Vallenato, el contenido de azúcar y el pH aumenta con la madurez, la acidez disminuye pero la relación azúcar:ácido aumenta, siendo mayor que otros mangos comerciales. La naranja Valencia y el mango Vallenato, se puede cosechar a partir de estado de madurez dos (NTC 4086), ya que a partir de allí, cumple con los estándares de calidad exigidos por la industria y para consumo en fresco. Se escogieron los lotes con mejor potencial para las siguientes etapas de la investigación (Nueva Esperanza para naranja y la Estancia para mango Vallenato).

En el capítulo 3 se presentan los resultados del estudio del efecto del solvente (agua), potencia, tiempo de exposición a la radiación del microondas y el estado de madurez de la fruta, en el rendimiento de extracción y características químicas del aceite esencial y en el rendimiento de la extracción de pectina de cáscaras de naranja Valencia y mango Vallenato. El rendimiento de extracción de aceite esencial de naranja fue ligeramente superior utilizando agua adicional, con contenido de limoneno determinado por CG-MS entre 90,5 y 97,9%. Los análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, después de la extracción de aceite esencial, mostraron que los espacios intracelulares del tejido aumentaron con el tiempo de exposición a la radiación del microondas. Sin solvente, la cáscara de naranja se carbonizó cuando la potencia del microondas fue superior a los 600 W. El contenido de aceite esencial de la cáscara de naranja decreció con el estado de madurez y el contenido de limoneno no tuvo diferencias significativas entre los estados de madurez de la fruta. El  $\beta$ -mirceno, sabineno, felandreno y careno disminuyó con el grado de madurez, lo contrario sucedió con el  $\alpha$ -pineno. El contenido de aceite esencial en las cáscaras de mango fue menor al 0,1% sin ninguno significado comercial para ser extraído. Después de la extracción de aceite



esencial, el mayor rendimiento de extracción de pectina se obtuvo de cáscaras de naranja en estado de madurez dos tratadas con agua.

En el capítulo 4 se presenta la optimización de la extracción de las pectinas por calentamiento convencional y por microondas. Las cáscaras de naranja y mango en agua acidulada con tres ácidos a diferentes pH (relación 1:10), agitación magnética e inactivación de enzimas se someten a calentamiento convencional y microondas a tres tiempos diferentes de extracción para la obtención de pectina. La variable de salida fue el rendimiento en base seca y el grado de esterificación. Se utilizó un diseño experimental de superficie de respuesta de Box-Behnken con factores y niveles (BBD) para investigar el efecto individual y la interacción de las variables del proceso sobre el rendimiento de pectina. La relación entre la respuesta y variables independientes se aproximó a una ecuación y los datos del modelo con respuesta óptima se validaron con resultados experimentales.

Se caracterizaron las pectinas obtenidas determinando el grado de esterificación, ácido galacturónico, pH, acidez libre, porcentaje de cenizas, porcentaje de humedad, análisis de grupos funcional por FTIR y microscopia electrónica de barrido a la cáscara antes y después de ser tratada. Se realizó la comparación estructural determinando la composición de uniones glicosiladas por GC/MS y la distribución de peso molecular se determinó por HPSEC. Para naranja, la hidrólisis de los grupos metilester es menor con calentamiento convencional (CH) y la  $\beta$ -eliminación es menor con calentamiento con microondas (MH) siendo la región principal de la pectina obtenida la homogalacturona. La pectina extraída con MH, es de mayor peso molecular, pero menor grado de esterificación y menor contenido de azúcares neutros que la pectina extraída por CH. Para mango, el contenido de ácido galacturónico es muy bajo CH y MH, indicando una fuerte ruptura de la región suave compuesta de homogalacturona y la relativa alta proporción de arabinosa, galactosa y glucosa comparado con ácido galacturónico sugiere la presencia de alta ramificación de polisacáridos pécticos y la ruptura de enlaces galacturónico. La hidrólisis es menor con CH y la  $\beta$ -eliminación es menor con MH, justificado en el mayor peso molecular del MH y el mayor grado de esterificación del CH.

En el capítulo 5 se presenta la evaluación de la cinética de extracción y de degradación de las pectinas, utilizando la fenomenología del proceso de extracción en un reactor por lotes a las condiciones de extracción determinadas en laboratorio en el capítulo 3, obteniendo parámetros adicionales a los obtenidos por otros autores de dos constantes cinéticas de producción y de degradación de pectinas ( $k_p$  ( $s^{-1}$ ) y  $k_d$  ( $s^{-1}$ )) tales como el coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  ( $m \cdot s^{-1}$ ) y la difusividad de la fase líquida  $D_{pf}$  ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ). El modelo fenomenológico desarrollado en función del espesor (eje  $z$ ), la difusividad en el interior de la cáscara y el reactor y la conversión de protopectina a pectina permitió describir el sistema que fue resuelto numéricamente por el método Lattice Boltzman y un simulador de bioprocesos desarrollado en la Universidad de Sao Paulo (Brasil). El uso de código LBM para bioprocesos fue adecuado para la simulación y reprodujo comportamientos similares a los datos experimentales. La simulación LBM sugiere que la velocidad de degradación de la pectina depende principalmente de la temperatura (para el mismo pH) mientras que el mecanismo de calentamiento influyó la cinética de extracción

En el capítulo 6 se muestra la evaluación del comportamiento reológico de las pectinas obtenidas a diferentes concentraciones variando °Brix, pH y temperatura, utilizando como variable de salida la viscosidad leída en un reómetro AR 1500, con geometría de plato paralelos estándar ajustando las gráficas al modelo de Maxwell y cálculo del peso molecular para cada tratamiento. Con base en los resultados reológicos se produjo yogurt bajo en grasa con tres concentraciones (0,15, 0,3 y 0,45 %) de pectina comercial y pectina de naranja experimental y prueba del producto cada 7 días. La pectina extraída de cáscara de naranja presenta resultados similares y satisfactorios a la de pectina comercial en la producción de yogurt, siendo el porcentaje ideal de 0,3% para una vida útil de 21 días con aceptación de más del 90% en catadores espontáneos. La pectina experimental se utilizó en la elaboración de una bebida (refresco de mora) aplicando la norma NTC 5514, evaluando el sabor, aceptación y viscosidad de dos bebidas preparadas con la misma concentración de pectina, encontrándose que el 35% de los panelistas apreció la diferencia de la pectina de naranja y la de mango; el refresco más viscoso y preferido es el obtenido con pectina de naranja. El uso de la pectina le dio buena estabilidad para fibras y células en suspensión, elevada viscosidad (naranja), buena palatabilidad y buena conservación de los aromas originales. Se utilizó la pectina de cáscara de naranja experimental como matriz polimérica para la producción de películas biodegradable por la técnica de Casting disolviendo pectina experimental con glicerol y comparando con pectina comercial de naranja. Las películas fueron caracterizados por espesor, humedad, solubilidad, brillo, color, opacidad, prueba de tracción, tensión a la ruptura, permeabilidad al vapor de agua y estructura interna por microscopia electrónica de barrido, encontrándose que la película con pectina experimental presenta un espesor adecuado, menor brillo y luminosidad, mayor retención de humedad y solubilidad, lo que favorece el crecimiento microbiano; pero mejora las propiedades estructurales y emulsificantes, brindándole una alta estabilidad a las películas; disminuye la tensión a la ruptura y el modulo elástico y aumento de la elongación.

En el capítulo 7 se presenta la simulación de la planta de pectina en software en Aspen Plus a las condiciones optimizadas y según la reacción de hidrólisis, definiendo la pectina y protopectina por el método de contribución de grupos como componentes no convencionales, el estudio de la reología del hidrolizado para establecer más adecuadamente las necesidades energéticas para el enfriamiento y calentamiento en un proceso semicontinuo con la adición de tanques auxiliares y una torre de destilación que permitió recuperar un 91,24% del alcohol utilizado con una concentración del 94,8% apto para la etapa de precipitación. Se establecieron los costos de equipos, costos de consumos energéticos y los costos directos e indirectos (personal, insumos, servicios y administración) para una producción mensual de 2768 kg de pectina que origina unos ingresos 17,8% mayor que los egresos.

## SUMMARY

The present thesis was developed with the objective of determining the effect of the pectin extraction parameters of the Valence orange (*Citrus sinensis* Osbeck) and Vallenato mango (*Mangifera indica*) that are produced in the Department of Cesar, to obtain the highest quantity and quality of pectin because the physical and chemical properties of the pectin obtained are a function of the nature of the plant and its environment, the variety, the maturity stage, the extraction

methodology and the mechanism by which the extractant goes into the cell wall and the composition and structure of the polysaccharides found in the cell wall.

In chapter 1 the study of soils is presented, four lots were sampled in the Department of Cesar (Colombia), two cultivated with Vallenato mango (La Mina, La Estancia) and two cultivated with Valencia orange (Los Deseos y Nueva Esperanza) to describe the horizons and the diagnostic properties and chapter two shows the characteristics of the fruit of the Valencia orange and Vallenato mango to different states of maturity. It was found that the soils cultivated with orange and mango, present the agrological and environmental conditions required for the cultivation of orange on an industrial scale with nutritional deficiencies. For orange, the sugar content, the maturity index and the pH increase as the ripening of the fruit increased. In Vallenato mango, the sugar content and pH increase with maturity, the acidity decreases but the sugar: acid ratio increases, and is higher than in other commercial mangos. The Valencia orange and the Vallenato mango, can be harvested from maturity status two (NTC 4086), since from there, it meets with the quality standards required by the industry and for fresh consumption. the best lots were chosen for the next stages of research (Nueva Esperanza for orange and the Estancia for Vallenato mango).

Chapter 3 presents the results of the study of the solvent effect (water), potency, time of exposure to microwave radiation and maturity stage in the extraction yield and chemical characteristics of essential oil and the yield of pectin extraction from Valencia orange peels and Vallenato mango. The extraction yield of orange essential oil was slightly higher using additional water, with limonene content determined by GC-MS between 90,5% and 97,9%. Scanning Electron Microscopy analyzes, after extraction of essential oil, showed that intracellular spaces of the tissue increased with the time of exposure to microwave radiation. Without solvent, the orange peel was carbonized when the microwave power was higher than 600 W. The essential oil content of the orange peel decreased with the maturity stage and the limonene content did not have significant differences between the states of maturity of the fruit. The  $\beta$ -myrcene, sabinene, felandren and carene decreased with the degree of maturity, the opposite occurred with  $\alpha$ -pinene. The essential oil content in the mango peels was less than 0,1% without any commercial significance to be extracted. After the extraction of essential oil, the highest yield of pectin extraction was obtained from orange peels in maturity stage two treated with water.

Chapter 4 presents the optimization of pectin extraction by conventional and microwave heating. The orange and mango peels in water acidulated with three acids at different pH (1:10 ratio), magnetic stirring and inactivation of enzymes were subjected to conventional heating and microwaves at three different extraction times to obtain pectin. The output variable was the yield on dry basis and the degree of esterification. An experimental Box-Behnken response surface design with factors and levels (BBD) was used to investigate the individual effect and interaction of process variables on pectin yield. The relationship between the response and independent variables was approximated to an equation and the data of the model with optimal response were validated with experimental results.

The pectins obtained were characterized determining the degree of esterification, Galacturonic acid, pH, free acidity, percentage of ash, percentage of moisture, functional group analysis by FTIR and scanning electron microscopy to the peel before and after being treated. Structural comparison

was performed by determining the composition of glycosylated linkages by GC / MS and the molecular weight distribution was determined by HPSEC. For orange, the hydrolysis of methylester groups is lower with conventional heating (CH) and  $\beta$ -elimination is lower with microwave heating (MH), with the homogalacturon as the main region of pectin obtained. The pectin extracted with MH is of higher molecular weight, but less degree of esterification and lower content of neutral sugars than pectin extracted by CH. For mango, the content of galacturonic acid is very low in CH and MH, indicating a strong rupture of the smooth region composed of homogalacturona and the relative high proportion of arabinose, galactose and glucose compared with galacturonic acid suggests the presence of high branch of pectic polysaccharides and the breakdown of galacturonic bonds. Hydrolysis is lower with CH and  $\beta$ -elimination is lower with MH, justified in the higher molecular weight of MH and the higher degree of esterification of CH.

Chapter 5 presents the evaluation of extraction and degradation kinetics of pectins using the phenomenology of the batch reactor extraction process to the extraction conditions determined in the laboratory in Chapter III, obtaining additional parameters to these obtained by others authors of two kinetic constants of pectin production and degradation  $k_p$  ( $s^{-1}$ ) and  $k_d$  ( $s^{-1}$ ), such as the mass transfer coefficient  $k_m$  ( $m^2s^{-1}$ ) and the diffusivity of the liquid phase  $D_{pf}$  ( $m^2s^{-1}$ ). The phenomenological model developed as a function of the thickness (z-axis), the diffusivity inside the peel and the reactor and the conversion of protopectin to pectin allowed to describe the system that was solved numerically by the Lattice Boltzman method and a developed bioprocess simulator at the University of Sao Paulo (Brazil). The use of LBM code for bioprocesses was adequate for the simulation and reproduced behaviors similar to the experimental data. The LBM simulation suggests that the degradation rate of pectin depends mainly on temperature (for the same pH) while in the heating mechanism was influenced by the extraction kinetics

In chapter 6, the rheological behavior of the pectins obtained at different concentrations, varying ° Brix, pH and temperature is shown, using the viscosity obtained with an AR 1500 rheometer, with standard parallel plate geometry, as the output variable, adjusting the graphs Maxwell model. Based on the rheological results, low fat yogurt was produced with three concentrations (0,15, 0,3 and 0,45%) of commercial pectin and experimental orange pectin and product test every 7 days. Experimental pectin from orange peel presents similar and satisfactory results to that of commercial pectin in yogurt production, with an ideal percentage of 0,3% for a 21-day shelf life with acceptance of more than 90% in spontaneous scavengers. Experimental pectin was used in the elaboration of a beverage (blackberry) using the standard NTC 5514, evaluating the taste, acceptance and viscosity of two drinks prepared with the same concentration of pectin, being found that 35% of the panelists appreciated the differs from orange and mango pectin; the beverage most viscous and preferred is obtained with orange pectin. The use of pectin gave good stability to fibers and cells in suspension, high viscosity (orange), good palatability and good conservation of the original aroma. Experimental orange peel pectin was used as the polymeric matrix for the production of biodegradable films by the casting technique by dissolving experimental pectin with glycerol and comparing with commercial orange pectin. The films were characterized by thickness, humidity, solubility, brightness, color, opacity, tensile test, tensile strength, water vapor permeability and internal structure by scanning electron microscopy being the film with experimental pectin presented an adequate thickness, lower brightness and luminosity, greater moisture retention and

solubility, which favors microbial growth; but enhances the structural and emulsifying properties, providing high film stability; decreases the tension to the rupture and the elastic modulus and increase the elongation.

Chapter 7 presents the simulation of the pectin plant in software Aspen Plus to the optimized conditions and according to the hydrolysis reaction, defining the pectin and protopectin by the method of contribution of groups as not conventional components, the study of the rheology of the hydrolyzate to establish the energy requirements for cooling and heating in a semi-continuous process with the addition of auxiliary tanks and a distillation tower which allowed to recover 91,24% of the alcohol used with a concentration of 94,8% suitable for the precipitation step. Equipment costs, energy consumption costs and direct and indirect costs (personnel, inputs, services and administration) were established for a monthly production of 2768 kg of pectin, which generated income 17,8% higher expenditures.

# **CAPÍTULO 1. CALIDAD Y PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DEL SUELO ASOCIADO A SISTEMAS DE CULTIVARES DE NARANJA Y MANGO EN EL DEPARTAMENTO DEL CESAR**

## **1.1. INTRODUCCIÓN**

El Caribe Continental colombiano está formado por una llanura que cuenta con un relieve que va de ondulado a plano, muy cerca al nivel del mar. Solo sobresalen la Sierra Nevada de Santa Marta, con alturas hasta los 5.775 m, y las serranía de Perijá y de los Motilones, en los departamentos de Cesar y Guajira en una zona climática en promedio como cálido y seco que no son favorables para el desarrollo agrícola pues las condiciones de temperatura, humedad y pluviosidad son en gran parte del territorio, adversas para la consolidación de una agricultura comercial. Por otra parte, se presentan los mayores índices de radiación y brillo solar con valores hasta de 10 horas de brillo solar en promedio (UPME). (2005), lo que origina que muchas zonas tienen problemas de fertilidad de suelos.

El departamento del Cesar, a pesar de estar rodeado por la Sierra Nevada de Santa Marta al noroccidente y la Serranía de Perijá al oriente, la mayoría del territorio está formado por tierras bajas en especial al suroccidente cerca al río Magdalena lo que permite un clima cálido (78,8%). Se pueden observar tres tipos de suelos: los suelos bien drenados y de fertilidad baja y moderada en la parte correspondiente a la serranía de Perijá; suelos afectados por inundaciones y encharcamientos en condiciones de mal drenaje en las riberas de ríos y ciénagas y los suelos de tierras bajas y planas no inundables que son las más productivas. Solo el 11,4% de las tierras poseen niveles altos de fertilidad, característica que obstaculiza el desarrollo de actividades agropecuarias. (Galvis 2009)

Según la USDA-NRCS (2011), la calidad del suelo se expresa como la capacidad del suelo de realizar sus funciones en el momento actual, pero garantizando su preservación para que en el futuro pueda desempeñar estas mismas funciones sin ningún inconveniente. En el contexto de la producción agrícola la calidad del suelo se define como la capacidad o aptitud del suelo de sostener el crecimiento de los vegetales, sin que esto resulte en la degradación del mismo o en un impacto ambiental negativo y desde la fertilidad natural se hace considerando la disponibilidad de nutrientes. El predominio del fósforo en suelos ácidos se presenta bajo la forma de fosfatos de hierro y aluminio, mientras que en suelos calcáreos son del tipo fosfato cálcico siendo su solubilidad dependiente de la acidez; la disposición del fósforo promueve la presencia de cantidades importantes de aluminio, hierro, manganeso, calcio, potasio, sodio y amonio entre otros. La capacidad de intercambio catiónico (CIC), permite estimar la capacidad de reacción química e identifica indirectamente los sitios activos de los coloides presentes en los materiales. La materia orgánica, es responsable también del efecto de CIC, las cargas generadas en materiales amorfos es constante a diferentes valores de pH.

Para establecer los niveles de fertilidad natural de los suelos, se realiza conforme a los niveles de materia orgánica, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), y los niveles de aluminio, calcio, magnesio, potasio y fósforo presentes en los primeros 20 cm de la capa vegetal, (Jaramillo. et al,

1994). En la tabla 1.1. se presentan los valores de las propiedades para considerar un suelo como de fertilidad muy baja, baja, medio o alto según Salamanca, 2001, y la evaluación de la aptitud se realiza teniendo en cuenta aspectos relacionados con el suelo (textura, profundidad efectiva, porcentaje de saturación, pedregosidad, pendiente, minerales, pH y materia orgánica), con el crecimiento de las plantas (disponibilidad de nutrientes, calidad del sistema radicular y disponibilidad del agua) y con pérdida de la capacidad (erosión eólica, hídrica y lixiviación) (Delgado y Sánchez 1987; Oviedo et al. 2012).

**Tabla 1.1** Límites del estado de calidad en la fertilidad natural de los suelos

Propiedad	Condición de la fertilidad			
	Muy bajo	Bajo	Medio	Alto
Materia orgánica (Clima frío)	<2	2-5	5-10	>10
Materia orgánica (Cálido/Medio)	<1	1-2	2-5	>5
CIC	<10	10-20	20-30	>30
% Sat Al	<15	15-30	30-60	>60
pH	4,5 <pH	4,5-5,5	5,5-6,5	6,5-7,5
Ca	<2	2-5	5-10	>10
Mg	<0.3	0,3-1,0	1-3	>3
K	<0,15	0,15-0,30	0,30-0,60	>0,6
Bases totales	<1	1-5	5-10	>10
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	4-15	15-30	>30

Es evidente que la composición química del suelo y la calidad del fruto tienen relación con las condiciones agroecológicas donde se siembre el árbol, la variedad, los nutrientes disponibles y el manejo agronómico (Barry et al., 2003; Lee y Castle, 2001; Li-ying y Ji-hong, 2008). En el caso del mango, este se puede adaptar en alto grado a diversas condiciones edáficas y de fertilidad; sin embargo, aunque es tolerante a los suelos de baja fertilidad, sus niveles de producción se elevan sustancialmente en suelos fértiles (Avilán et al. 1998; Centa 2002). Los cultivos de cítricos se encuentran dispersos por todo el país hasta los 2.200 msnm, con condiciones de clima, suelos, infraestructura y características socioeconómicas muy diversas, que dan origen a diferentes sistemas de producción Orduz (2007) La productividad de las plantas se rige por muchos factores ambientales, tales como la radiación e interceptación de la luz, y la disponibilidad de agua y nutrientes en el suelo (Leitner et al., 2010). La aplicación de nutrientes es una de las prácticas más importante en el cultivo de los cítricos y es uno de los factores que pueden afectar la productividad; de esta manera, la importancia radica en suplir los nutrientes que faltan en el suelo, mejorar la producción por árbol y restituir los elementos minerales extraídos por el cultivo (Orduz y Baquero 2003).

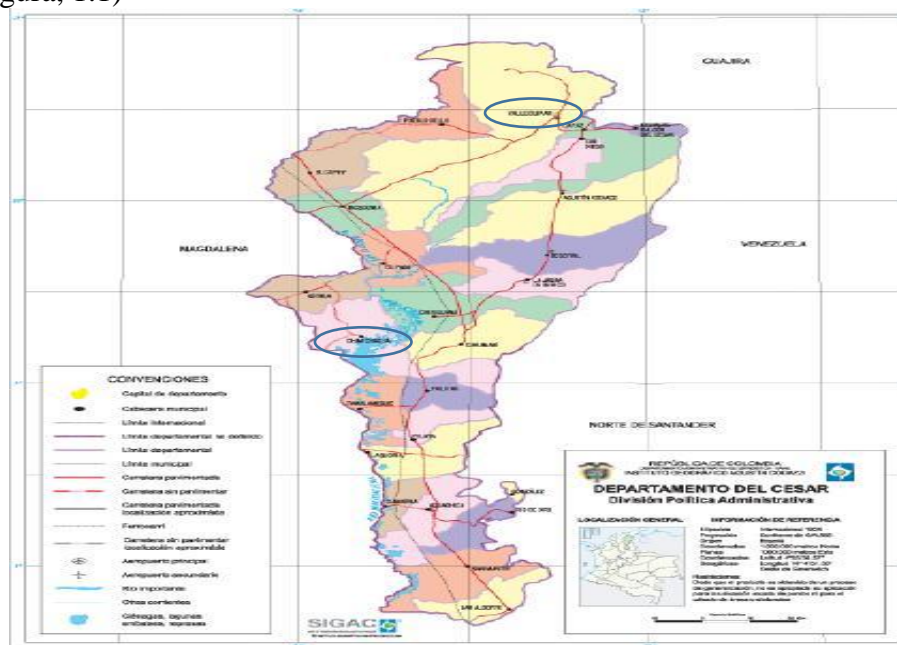
La demanda de frutas y hortalizas para la industria colombiana en el 2012, fue de 21.662 ton de mango y 3.997 ton de naranja, pero para su uso en la industria de jugos de naranjas y mango se presentan problemas entre otros por no disponer de materia prima que cumpla con requisitos de calidad (CCI, 2000) que en el caso del departamento del Cesar, sucede porque la producción se realiza sin labores agrícolas definidas, sin conocimiento del suelo y deficiente manejo del cultivo (Plan de Desarrollo Departamento del Cesar, 2011; CCI, 2000).

La importancia de la fertilidad de suelos y su efecto sobre el fruto son variados, en el caso de la naranja estudios con fertilizantes potásico; no mostró incremento en el rendimiento de fruta, pero sí en el tamaño de ésta y un aumento en la acidez del jugo (Opazo y Razeto, 2001) y en mango variedad manila de 31 años de edad, se encontró que la cáscara es el tejido más rico en Mg, Fe y Mn, la pulpa en K, el hueso en Ca y la semilla en N, P, Cu y Zn (Guzmán et al., 1996).

En este capítulo se presentan los resultados de la evaluación de las condiciones físicas y químicas de los suelos y de las condiciones agrológicas para conocer la aptitud del suelo para el establecimiento del cultivo de naranja valencia y mango vallenato.

## 1.2. MATERIALES Y MÉTODOS

**Zona de estudio:** El trabajo de caracterización de cultivares de naranja se evaluaron en la localidad de Chimichagua ( $9^{\circ}15'28''N$ ;  $73^{\circ}48'48''E$ ), a 34 msnm, sensación térmica de  $28,2^{\circ}C$ , régimen pluviométrico de 1971 mm/año, en las localidades de las fincas *Los Deseos* y *Nueva Esperanza*. Los cultivares de mango se evaluaron en zona rural del municipio de Valledupar, en el departamento del Cesar ( $10^{\circ}27'37''N$ ;  $73^{\circ}15'35''E$ ), cuya sensación térmica media anual de  $27,9^{\circ}C$  a 168 msnm y régimen pluviométrico de 1124 mm/año, en las localidades de *La Mina* y *La Estancia*. (Figura, 1.1)





**Figura 1.1** Posición geográfica de las localidades de Valledupar y Chimichagua

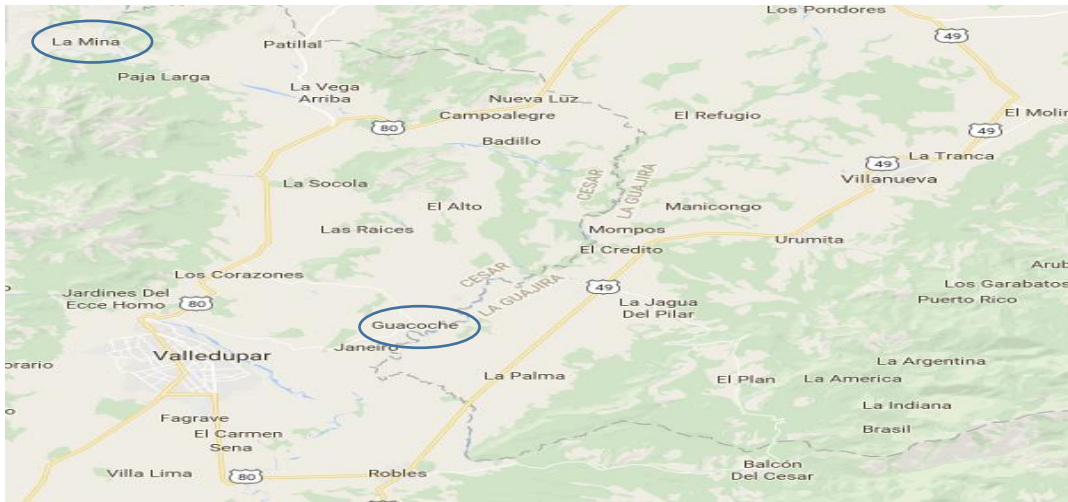
**Muestras:** En cada caso se colectaron muestras representativas de una hectárea de parcela en 16 puntos diferentes, haciendo uso de una malla de 20 m<sup>2</sup>. Los perfiles y propiedades del suelo se evaluaron en calicatas de un metro de profundidad, definiendo sus perfiles modales. De cada horizonte se colectaron muestras de 1 kg y material no disturbadas, usando cilindros de aluminio biselados de 6 cm de diámetro. El material colectado con los cilindro se dividió en dos grupos, una mitad se guardó como testigo y la otra mitad se utilizó para detallar los perfiles con mayor precisión. En cada horizonte se describió el color, su espesor y textura, la profundidad efectiva, la presencia de líticos, estructura, pegajosidad, plasticidad, bioturbación, presencia y tipo de raíces, así como la presencia de organismos. Los suelos se clasificaron siguiendo los criterios de la Soil Taxonomy del Departamento de Agricultura de los Estados Unidos (USDA, 2006).

**Cultivares de naranja:** Se colectaron muestras de suelo del corregimiento Mandinguilla, vereda el Carmen, finca Los Deseos, (1014988N; 527263W) de 16 puntos en zona quebrada, (1, 8, 9, 16 y 4, 5, 12 13) en la parte baja y (2, 7,1,15 y 3,6,11, 14) en la parte alta del suelo y suelo del corregimiento Higo Amarillo, en la finca Nueva Esperanza (1008903N; 1524140W), ambos sectores en el municipio de Chimichagua (Figura 1.2).



**Figura 1.2** Posición geográfica sitios muestreo cultivares de naranja Valencia en Chimichagua

**Cultivares de mango:** Las muestras de suelo relativas al mango fueron colectadas en patios y pequeños cultivos en el corregimiento La Mina (resguardo indígena Kankuamos) entre 200 y 1800 msnm. Vertiente suroriental de la Sierra Nevada de Santa Marta, riveras de los Río Guatapurí y Badillo (10°42'15"N 73°17'18"W) y en un cultivo comercial en el corregimiento de Guacoche, finca La Estancia (1094432 N; 1652041W), ambos sectores en el municipio de Valledupar (Figura 1.3).



**Figura 1.3** Posición geográfica sitios muestreo cultivares de mango Vallenato en Valledupar

**Estudio de suelos:** Con las muestras disturbadas y secas se evaluó la textura, pH, conductividad eléctrica (CE), contenido de materia orgánica (MO), el fósforo (P) disponible y se determinaron los niveles de bases totales, calcio, potasio, magnesio y sodio, el aluminio intercambiable y los contenidos de hierro, cobre, manganeso, boro y zinc, siguiendo directrices del manual de control analítico de laboratorios de suelos (CALS), de la Sociedad Colombiana de la Ciencia del Suelo y el Manual No. 47 del Instituto Colombiano Agropecuario (Instituto Colombiano Agropecuario, 1989). Las determinaciones de los parámetros se realizaron por triplicado. Se evaluó la presencia de pesticidas, específicamente ditiocarbamatos (método IE9301-035), clorotalonil, clorpirifos, cipermetrina, deltametrina (método IE9301-054), organoclorados y organofosforados (método IE9301-037 para organoclorados y IE9301-040 para organofosforados), en el Laboratorio Centro de Investigaciones Ambientales y de Ingeniería de la Universidad de Antioquia.

**Estadística:** La evaluación de las caracterizaciones permitió construir una base de datos, haciendo uso de una hoja de cálculo Microsoft Excel™ que se usó en fase posterior para el análisis de variancia, estimación de medias y comparación de medias siguiendo criterios para las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Se usó el paquete estadístico Statgraphics centurion XVI.

### 1.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 1.3.1 Cultivares de naranja Valencia

**Los Deseos (El Carmen):** Los suelos corresponden a unidades con régimen de humedad **ústico** con mayor de 90 días parcialmente seco, un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30°C, un epipedón ócrico con contenidos de materia orgánica menor a 1 %, un endopedón cámbico con cambios de colores, colores de alto valor, superior a 4, presencia de horizontes fuertemente arenosos; una mineralogía mixta y una textura arenoso franco, o sea un inceptisol o suelo

incipiente, poco evolucionado, con baja fertilidad por bajos contenidos de materia orgánica, bases y fósforo disponible. Es tipo Typic Dystrusepts arenoso franco mixto isohipertérmico.

**Nueva Esperanza (Higo Amarillo):** Los suelos corresponden a un relieve plano cóncavo con pendiente menor al 3%, con Epipedón Ócrico con contenidos de materia orgánica menor a 1 %, un endopedón Cámbico con cambios de colores que lo clasifica como Inceptisol o suelo incipiente, poco evolucionado, de baja fertilidad por bajos contenidos de materia orgánica, bases y fósforo disponible. Un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30 °C y la diferencia de temperatura entre invierno y verano no es superior al 5 % (tropet), un régimen de humedad ústico con mayor de 90 días parcialmente seco (ustropet), una mineralogía mixta y una textura franco a arcillosa. Es tipo Typic ustropet franco arcilloso mixto isohipertérmico.

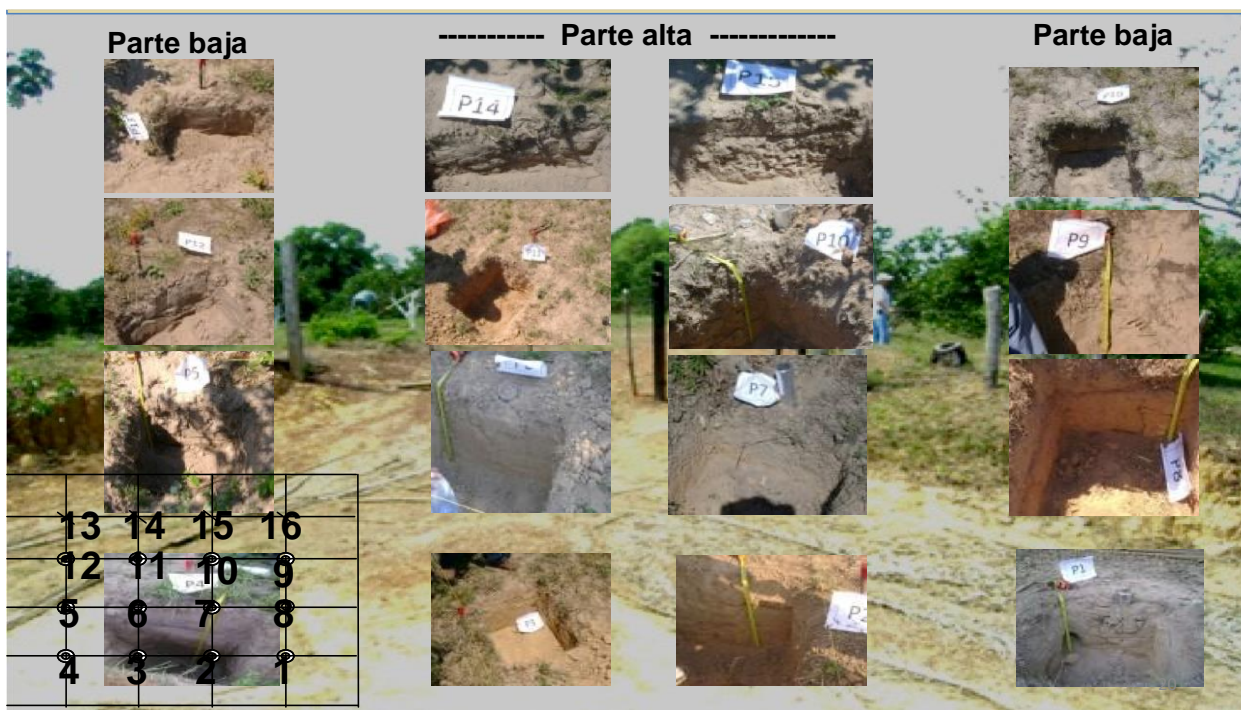
### **1.3.2 Cultivares de mango Vallenato**

**La Mina (Valledupar):** Las características encontradas son, un régimen de humedad ústico con mayor de 90 días parcialmente seco, un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30 °C, un Epipedón ócrico, con contenidos de materia orgánica menor a 1 %, material parental proveniente de granodiorita, con pendiente superior al 25%, un Endopedón Cámbico con cambios de colores, presencia de horizontes franco arenosos gravillosos; una mineralogía mixta; o sea un entisol con un horizonte mixto, ústico, de pH ácido. La limitación principal de este suelo es la roca. Es tipo Typic Ustorthent arenoso franco mixto isohipertérmico.

**La Estancia (Guacoche):** las características encontradas son un régimen de humedad ústico, un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30°C, un epipedón ócrico, con contenidos de materia orgánica menor a 1%, material parental proveniente de sedimentos aluviales, un endopedón cámbico, presencia de horizontes franco arenosos; mineralogía mixta; con altos contenidos de bases. Es tipo arenoso franco mixto isohipertérmico.

### **1.3.3 Suelos. Parámetros fisicoquímicos:**

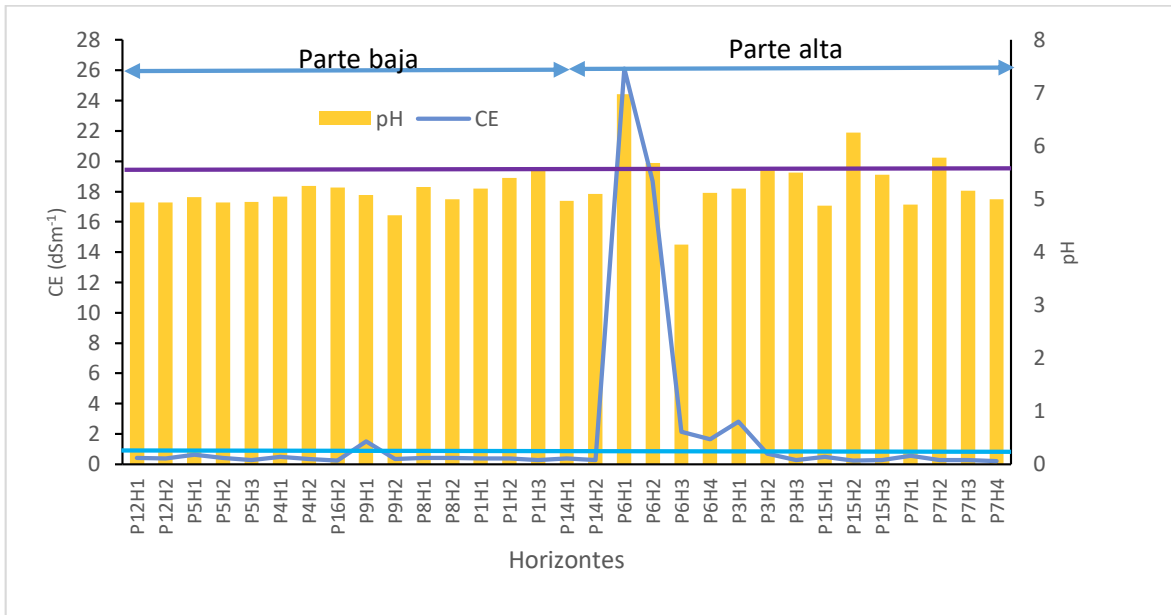
**1.3.3.1. Los Deseos (El Carmen):** Este suelos de colina por sus características de dividió en dos partes. Parte baja (P1, P4, P5, P8, P9, P12, P13 y P16) y parte alta los demás puntos de muestreo, cuyo perfil de calicatas se muestra en la Figura 1.4.



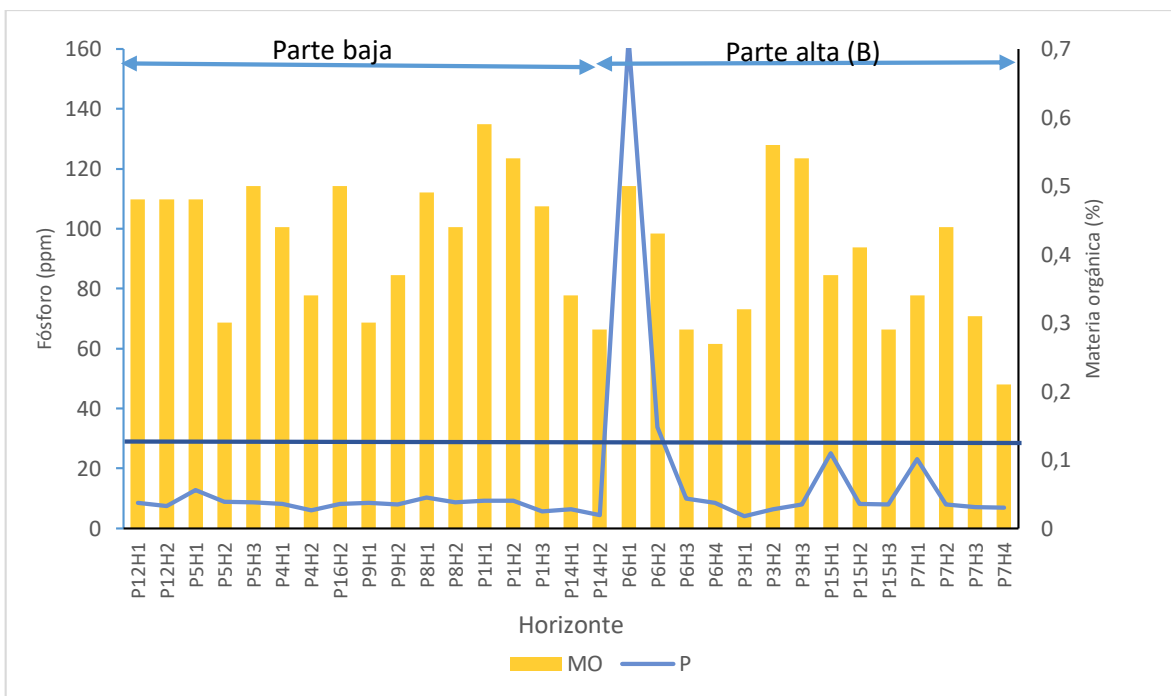
**Figura 1.4** Calicatas con los horizontes de los puntos de muestreo Los Deseos (El Carmen)

La parte baja de este suelo es moderadamente ácido ( $4,7 \leq \text{pH} \leq 5,5$ ), conductividad eléctrica (C.E) baja ( $\leq 0,6 \text{ dS.m}^{-1}$ ) sugiriendo ausencia de sales que afecten el desarrollo del cultivo, clasificándose el suelo como no salino (n.s.) (Figura 1.5). El contenido de aluminio intercambiable (Al int.) varió entre  $1,5$  y  $2,8 \text{ cmol.kg}^{-1}$ , pero el porcentaje de saturación de aluminio, se encuentra entre bajo a medio, lo que podría ocasionar toxicidad y el acomplejamiento del fósforo disponible. El contenido de materia orgánica (M.O.) es muy bajo menor al 1 % y el contenido de fósforo presentó niveles bajos (Figura 1.6).

Como los contenidos de sodio son menores a  $0,83 \text{ cmol.kg}^{-1}$ , el suelo no presenta problemas de toxicidad por este elemento; sin embargo, en los puntos P1, P16, P9, P5 en horizontes dos y tres, donde los porcentajes de sodio intercambiable (Psi) son superiores al 15 %, se podría presentar toxicidad. El contenido de potasio intercambiable es bajo con valores menor a  $0,10 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ; el contenido de magnesio intercambiable es bajo con valores  $0,12$  y  $0,83 \text{ cmol.kg}^{-1}$  y el contenido de calcio intercambiable es bajo, con excepción de P1, P5 y P9 donde son medios (Figura 1.7).



**Figura 1.5** Perfil de pH y conductividad eléctrica (CE) por calicata suelo Los Deseos. Parte baja (A) y parte alta (B)



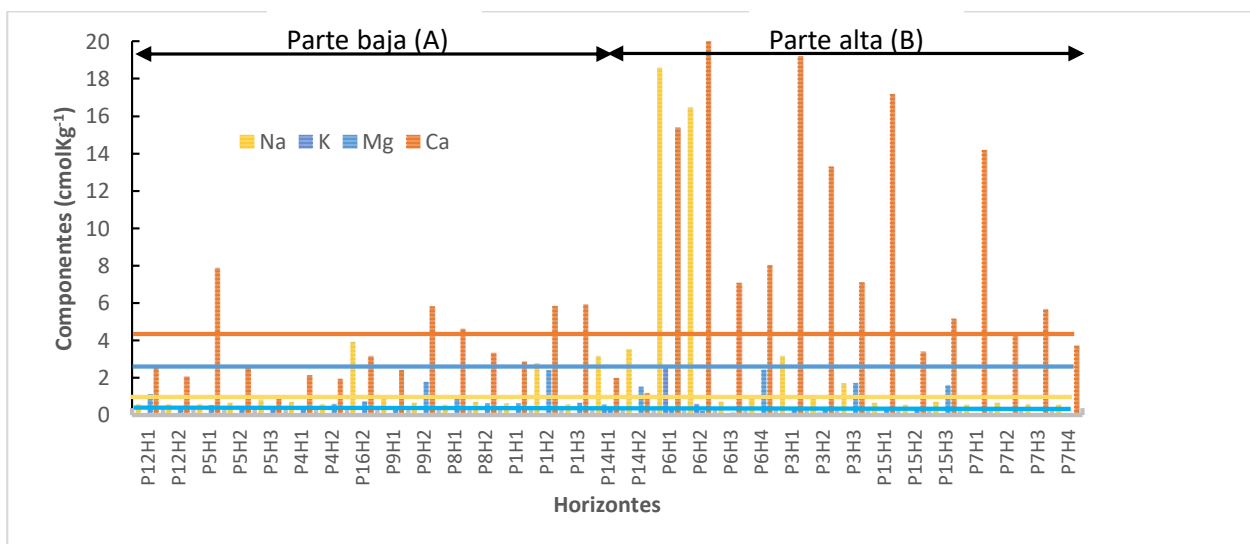
**Figura 1.6** Perfil de materia orgánica y fósforo disponible por calicata suelo Los Deseos. Parte baja (A) y parte alta (B)

Los contenidos de hierro están en valores entre 5,0 y 34,8 ppm y se clasifican entre bajo y adecuado; el contenido de cobre es alto con valores entre 2,2 y 3,35 ppm, el contenido de zinc es alto con

valores superiores a 2,1 ppm, el contenido de manganeso es alto y los contenidos de boro son bajos (Tabla 1.4).

En la parte alta de la colina donde se encuentra un horizonte con abundantes líticos poco meteorizados y compactos, existen altas variaciones, encontrando que el suelo es moderadamente ácido con ( $4,1 \leq \text{pH} \leq 5,8$ ); pero en la muestra P6 y P15, el pH se encuentra cerca a la neutralidad, conductividad eléctrica (CE) es baja ( $\leq 2,8 \text{ dS.m}^{-1}$ ) en casi todos los puntos de muestreo, sugiriendo ausencia de sales que afecten el desarrollo del cultivo, clasificándose el suelo como no salino (n.s.), con excepción del punto 6 donde se encuentran valores tan altos como  $26,15 \text{ dS.m}^{-1}$  lo cual es extremadamente salino (Figura 1.5). El contenido de aluminio intercambiable (Al int.) varió entre 1,0 y  $2,8 \text{ cmol.kg}^{-1}$  y el porcentaje de saturación de aluminio, se encuentra entre bajo ( $\leq 30$ ). El contenido de fósforo presentó niveles entre bajo y medio desde 5 a 25 ppm con excepción de P6 y P15 en el horizonte 2 de 33,69 ppm, que confirma la disponibilidad del fósforo a pH neutro y el contenido de materia orgánica (MO) muy bajo (Figura 1.6).

Como los contenidos de sodio son medios a excesivamente altos entre 0,5 y  $18,5 \text{ cmol.kg}^{-1}$  y los porcentajes de sodio intercambiable (PSI) son superiores al 15% en puntos P14 y P6, el suelo podría presentar problemas de toxicidad por este elemento. El contenido de potasio intercambiable es bajo ( $\leq 0,58 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ) con excepción de P6 en el horizonte 1; el contenido de magnesio intercambiable es bajo con excepción del P6; el contenido de calcio intercambiable es muy variable con valores desde bajo hasta excesivos desde 2,0 hasta  $34,7 \text{ cmol.kg}^{-1}$  (Figura 1.7). Los contenidos de hierro están entre 2,5 y 17,5 ppm que se clasifican entre bajo y medio; el contenido de cobre es alto entre 2,5 y 3,0 ppm y el contenido de zinc es alto con valores superiores a 3,1 ppm; el contenido de manganeso de medio a alto y el contenido de boro es muy bajo (Tabla 1.4).



**Figura 1.7** Perfil de nutrientes de los horizontes del suelo Los Deseos

Se observa la diferencia marcada entre los perfiles modales de la parte alta y la parte baja, presentando una alta variación en la parte alta, con puntos de pH casi neutro, conductividad eléctrica alta y concentración de sodio y calcio alta, que posiblemente son lavados y enriquecen la parte baja formada por arena en más del 85%. En el Anexo 1, se presenta el consolidado de las propiedades químicas de los dos perfiles modales localizados en la parte baja y alta de la colina.

**Perfil modal del suelo:** En la Tabla 1.2 se presenta el perfil modal de este suelo, el cual está constituido desde el techo, por la presencia de líticos en los primeros 70 cm, iniciando con líticos de 2 cm en los primeros 10 cm y aumentando hasta los 5 cm en los siguientes horizontes; algunos estaban meteorizados y se convertían en polvo sin ninguna resistencia al ser presionados y otros eran resistentes y poco meteorizados, los cuales daban coloraciones rojizas, naranjas y amarillas. Se observó la presencia de nódulos redondeados y cilíndricos de hierro y manganeso de hasta 0,7 mm. A partir de los 70 cm, el suelo presenta estructuras subangulares medias a fuertes, no pegajoso y no plástico, muy arenoso, con presencia de raíces, muy alta bioturbación y el nivel freático se encuentra a menos de 60 cm. Adicionalmente, a medida que se profundiza en los horizontes, el contenido de todos los nutrientes disminuye, confirmando la presencia de porcentajes altos de arena sin ningún valor nutricional.

**Tabla 1.2** Perfil modal del suelo Los Deseos

Nombre del suelo	Finca Los Deseos –vereda El Carmen
Fecha de descripción	Marzo 7 de 2009
Descrito por	Ricardo Durán Barón
Localización	Coordenadas planas 1014988N – 1527263W
Unidad cartográfica	Asociación Chimichagua
Conjunto	Chimichagua
Posición geomorfológica	Vertiente nororiental de un sistema colinado
Relieve	Vertiente corta, irrguar con pendiente aproximado de 10°
Material parental	Sedimentos aluviales y lacustres del rio Cesar y la ciénaga de Zapatosa
Profundidad	Suelos poco profundos con limitantes producidos por el material parental
Régimen de humedad	Ústico
Régimen de temperatura del suelo	Isohipertérmico
Drenaje natural	Imperfecto
Vegetación natural	Rastrojo
Uso del suelo	Cultivo de naranja valencia
Erosión	Hidrica y eólica
Influencia Humana	Escasa
Observaciones	Descripción para proyecto de tesis doctoral
Epipedon	Ócrico
Endopedon	Sómbrico

**Descripción de los horizontes**

Ap (0-15 cm)	Color 10YR/6/4 (pardo amarillento claro). Abundantes raíces finas, medias y gruesas. Estructura en bloques subangulares pequeños débiles. Hay presencia de fragmentos líticos subangulares menores de 1.0 cm. Ligeramente pegajoso. No plástico. Presencia de hormigas. Textura arenoso franco
Ap1 (15-19 cm)	Color 10YR/5/4(pardo amarillento). Muy pocas raíces finas, no hay estructura. Abundantes fragmentos líticos irregulares y angulosos con muchas aristas de hasta 3 x 5 cm de color rojizo, ligeramente meteorizados. Placas de hierro en un porcentaje mayor al 80%. Presencia de manchas amarillas. Textura arenoso franco



Ap2 (19-30 cm)	Color 10YR/5/4(pardo amarillento). No hay estructura. Abundantes fragmentos líticos subangulares menores de 1 cm en un porcentaje mayor del 30% y algunas ligeramente meteorizadas. Textura arenoso franco
Bw1 (33-41 cm)	Color 10YR/5/2(pardo grisáceo). Estructura en bloques subangulares medios débiles. Abundantes raíces finas. Abundante bioturbación o canales de transporte de animales. No plástico. No pegajoso. Textura arenoso franco
Bw2 (41-43 cm)	Color 10YR/6/4(pardo amarillento claro). Pocas raíces finas y medias. Estructura en bloques subangulares medios débiles. Abundante bioturbación o canales de transporte de animales. No plástico. No pegajoso. Presencia de moteado rojo. Textura arenoso franco.
Bwc (43-47 cm)	Color 10YR/5/2(pardo grisáceo). Abundantes raíces finas. Estructura en bloques subangulares medios débiles. Abundante bioturbación o canales de transporte de animales. No plástico. No pegajoso. Textura arenoso franco.
2Ab (47-49 cm)	Color 10YR/6/3(pardo pálido). Pocas raíces finas. Sin estructura. No plástico. No pegajoso. Textura arenoso franco.
2Bwb (49-51 cm)	Color 10YR/6/4(pardo amarillento claro). Pocas raíces finas. Estructura en bloques subangulares medios débiles. Abundante bioturbación o canales de transporte de animales. No plástico. No pegajoso. Textura arenoso franco.
Bwbc (51-100 cm)	Color 10YR/5/2(pardo grisáceo). Pocas raíces finas. Estructura en bloques subangulares de consistencia débil. Exagerada bioturbación. No plástico. No pegajoso. Presencia de nódulos de hierro, redondeados y cilíndricos de hasta 1 cm. Textura arenoso franco.

De acuerdo al IGAC 1986, el conjunto Chimichagua presenta suelos de textura arenosa y franco arenosa, donde predominan los colores pardo grisáceos, pardo amarillento, pardos y manchas de variados colores de rojo y amarillo, con muy poco aluminio intercambiable y niveles bajos de sodio y fósforo disponible y bajo contenido de bases intercambiables. Sin embargo, de acuerdo a los resultados de este estudio, según las características químicas, el suelo analizado corresponde al Conjunto Mandinguilla que reporta contenidos de Al, Na, Mg y Ca altos.

**1.3.3.2. Nueva Esperanza (Higo Amarillo):** Este suelos es bastante homogéneo, sin colina, cuyo perfil de calicatas se muestra en la Figura 1.8.

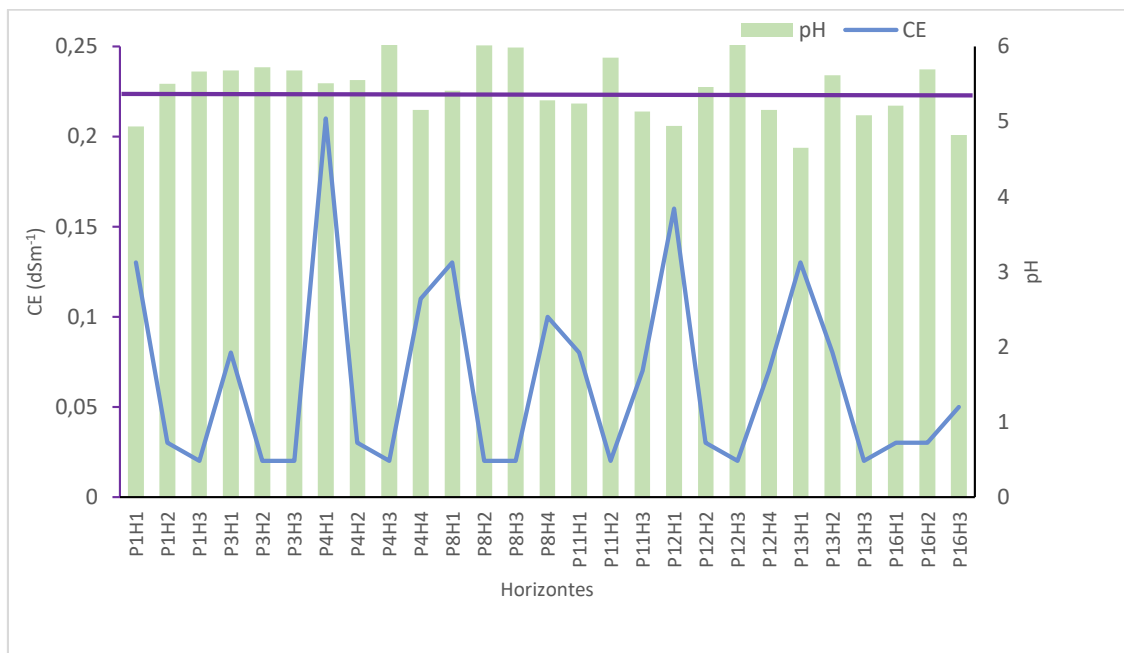




**Figura 0.8** Calicatas con los perfiles del suelo y ubicación de los puntos de muestreo.

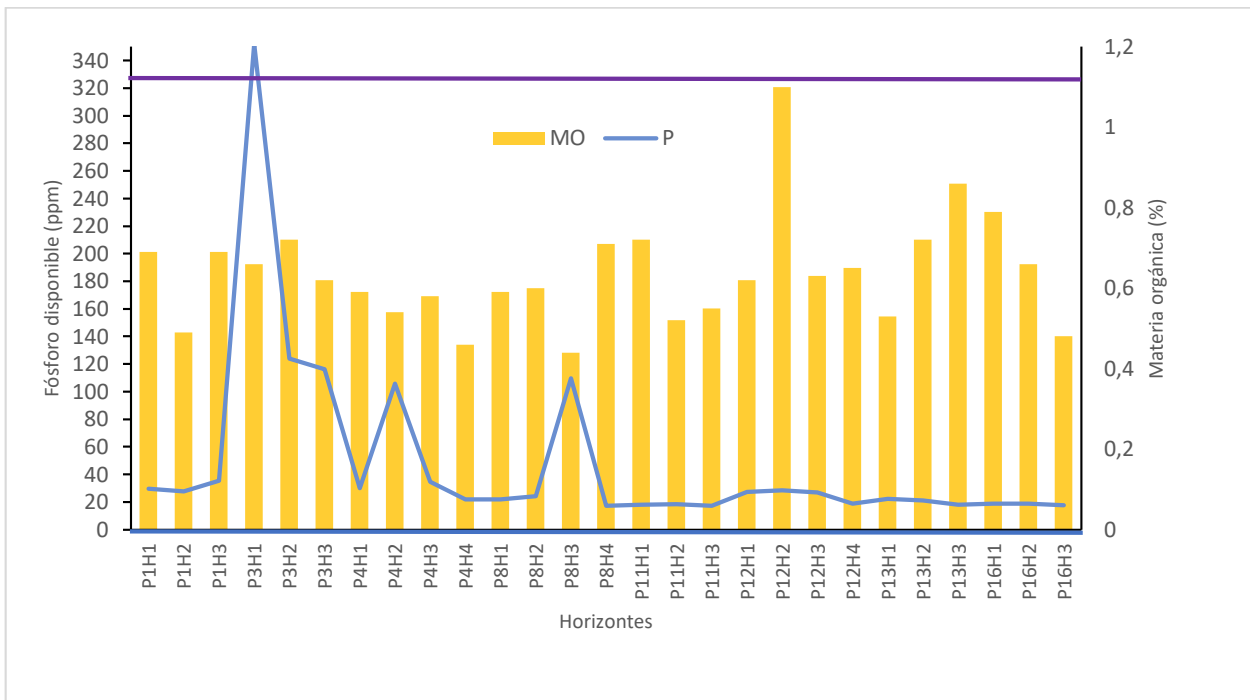
El suelo es moderadamente ácido ( $4,65 \leq \text{pH} \leq 6,0$ ), con conductividad eléctrica (C.E) baja ( $< 0,21 \text{ dS.m}^{-1}$ ) sugiriendo ausencia de sales que afecten el desarrollo del cultivo, clasificándose el suelo como no salino (n.s.) (Figura 1.9).

El contenido de aluminio intercambiable (Al int.) varió entre  $1,19$  y  $2,0 \text{ cmol.kg}^{-1}$  en el primer horizonte y no se detectó en los demás horizontes, lo que podría ocasionar una toxicidad ligera y el acomplejamiento del fósforo disponible y en los puntos P12, P13 y P16, el % de saturación de aluminio (S. Al) varía entre el 30 y 50 %, presentándose posiblemente toxicidad por este elemento. En el primer horizonte, el contenido de fósforo presentó niveles medios, mientras que en horizontes más profundos (H3 - H4) y con pH más altos, los valores de fósforo disponible estuvo en niveles altos a muy altos y el contenido de materia orgánica (M.O.) es menor al 1 % (Figura 1.10).



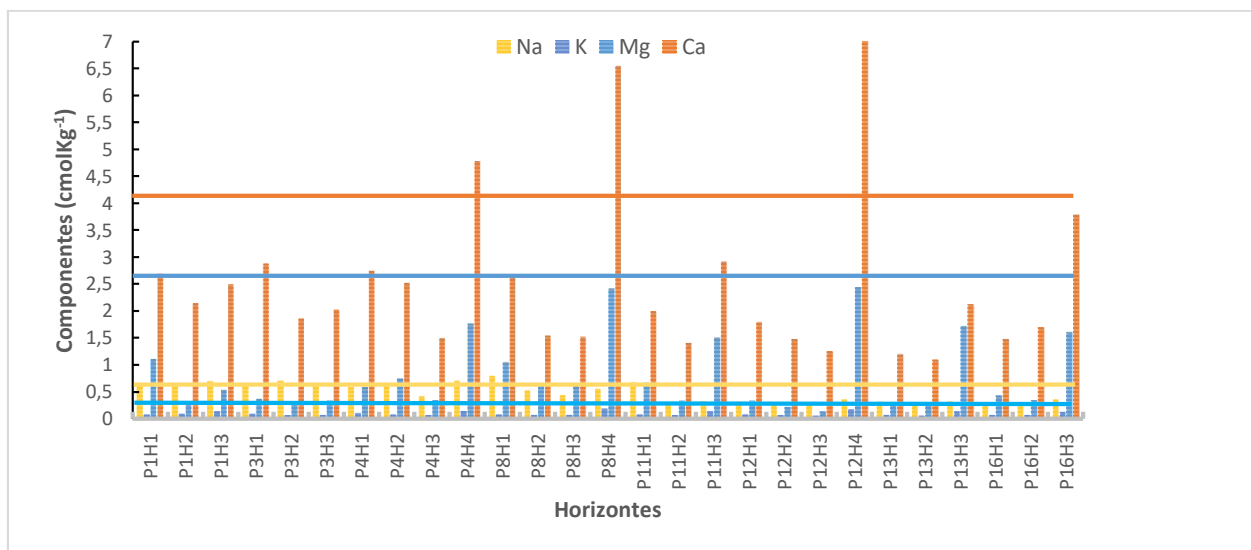
**Figura 1.9** Perfil de pH y Conductividad eléctrica del horizonte del suelo Nueva Esperanza.

Como los contenidos de sodio son menores a  $0,69 \text{ cmol.kg}^{-1}$ , el suelo no presenta problemas de toxicidad por este elemento; sin embargo, en los puntos P3, P4, P8 y P12 donde los porcentajes de sodio intercambiable (Psi) son superiores al 15 %, se podría presentar toxicidad. Los niveles de potasio se encuentran por debajo de lo normal ( $0,260 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ), las concentraciones de magnesio y calcio están entre medio y bajo.



**Figura 1.10** Perfil de materia orgánica y fósforo aprovechable de los diferentes horizontes del suelo Nueva Esperanza

Los niveles de hierro, manganeso y zinc son altos. Como los niveles de boro se encuentran entre el nivel medio y bajo en todo el lote sería adecuada una fertilización con este elemento para promover un aumento en los niveles de azúcar en el jugo y de pectina en las cáscaras (Tabla 1.4). Hudina et al., (2000) encontraron que la carencia de boro inhibe la síntesis de proteínas, la formación de células nuevas y de complejos azúcar-boro que se requieren en la síntesis de pectinas en los frutos. Adicionalmente, la división celular no se completa satisfactoriamente y se forman tejidos irregulares cuando se presenta carencia de boro



**Figura 1.11** Perfil de nutrientes de los horizontes del suelo Nueva Esperanza

**Perfil modal del suelo:** En la Tabla 1.3, se presenta el perfil modal de este suelo, donde se detallan cada uno de los horizontes encontrados. El suelo analizado se encuentra en una posición geomorfológica de valle estrecho, desarrollado por arcillas y arenas de origen lacustre, de clima cálido húmedo transicional al cálido seco, humedad relativa del 76 %, la zona de vida de Holdrige es Bosque húmedo transicional a seco tropical con una precipitación bimodal de 1299 mm.año<sup>-1</sup>. El material parental es de aluviones de arcilla, originado por materiales conglomerados del terciario cementados por óxidos de hierro y manganeso (IGAC, 1986).

Se encontró la presencia de nódulos de material carbonizado hasta los 40 cm y residuos de vasijas, presencia abundante de líticos después de los 70 cm de profundidad de hasta 4 cm en un 30%. Existe también presencia de piedras en los primeros 40 cm, de tamaño y abundancia variable hasta 1 cm. Presencia de manchas rojizas y naranjas después de los 40 cm. Abundante presencia de conchas de caracol meteorizadas y algunos frescos. También se observó la presencia de nódulos redondeados y cilíndricos de hierro y manganeso de hasta 0,7 mm. Todo el perfil presenta estructuras subangulares medias a fuertes, es no pegajoso y no plástico, muy arenoso, con presencia de raíces, muy alta bioturbación y el nivel freático se encuentra a menos de 60 cm

**Tabla 0.3** Descripción del perfil modal del suelo “Nueva Esperanza”

<b>Nombre del suelo</b>	<b>Finca “Nueva Esperanza” – Vereda Higo Amarillo</b>
Fecha de descripción	Marzo 7 de 2009
Descrito por	Ricardo Durán Barón
Localización	Coordenadas planas: NX 1008903 – WY1524140
Unidad cartográfica	Asociación Mandinguilla
Conjunto	Mandinguilla
Posición geomorfológica	Valle estrecho
Relieve	Plano cóncavo pendiente menor 3%
Material parental	Aluviones de arcilla
Profundidad	Superficial limitada por aluminio, arcilla y nivel freático
Régimen de humedad	Ústico
Régimen de temperatura del suelo	Isohipertérmico
Drenaje natural	Lento
Vegetación natural	Ninguna
Usos del suelo	Cultivo de naranja
Influencia humana	Alta
Observaciones	Muestreo para trabajo doctoral
Epipedon	Ócrico
Endopedon	Cámbico
<b>Descripción de los horizontes</b>	
Ap1 (0-2.0 cm)	Color 10YR4/2 (pardo grisáceo oscuro). Abundantes raíces finas y gruesas. Sin estructura. Límite irregular difuso. No plástico. No pegajoso. Poca materia orgánica. Textura: arenoso franco

Bw1 (2-45 cm)	Color 10YR/6/3 (pardo oscuro). Abundancia de raíces finas y algunas medias y gruesas. Estructura subangular grandes y fuertes. Abundante bioturbación. No pegajoso y ligeramente plástico. Presencia de material lítico en algunos sitios. Manchas negras y presencia de carbón. Residuos de vasijas. Textura Arenoso Franco
Bw2 (45-75 cm)	Color 10 YR/6/4 (pardo amarillento claro). Presencia de raíces finas y fibrosas. Estructura bloques subangulares fuertes. Abundante bioturbación. Ligeramente pegajoso y ligeramente plástico. Presencia de carbón. Hay presencia de fragmentos líticos subredondeados menores de 2,5 mm algunos como manchas rojizas y negras que se incrementan en la parte inferior del horizonte. Textura Franco
C1 (75-100 cm)	Saprolito de abundante piedra de color negro de hierro y manganeso, algunas en proceso de meteorización. Pocas raíces. Sin estructura. Abundantes manchas rojas y naranjas. Abundante lítico subangulares de 0,5 cm, algunas en proceso de meteorización.

---

Las características encontradas son un Epipedón Ócrico con contenidos de materia orgánica menor a 1 %, un endopedón Cámbico con cambios de colores que lo clasifica como Inceptisol o suelo incipiente, poco evolucionado, de baja fertilidad por bajos contenidos de materia orgánica, bases y fósforo disponible. Un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30 °C y la diferencia de temperatura entre invierno y verano no es superior al 5 % (tropet), un régimen de humedad ústico con mayor de 90 días parcialmente seco (ustropet), una mineralogía mixta y una textura franco a arcillosa. Se puede decir que el suelo es tipo Typic ustropet franco arcilloso mixto isohipertérmico, contrario a lo establecido por el IGAC (1986), a escala de 1:100.000 que lo clasifica hasta subgrupo como vertic Dystropept dentro de la Asociación Mandinguilla y Conjunto Mandinguilla. El Conjunto Mandinguilla se caracteriza por tener suelos medianamente evolucionados, de fertilidad baja, con abundantes manchas de color amarillo y pardo muy pálido debido a las fluctuaciones del nivel freático y un perfil con un epipedón Ócrico sobre un horizonte Cámbico.

En el Anexo 1 se presenta el consolidado de las propiedades químicas de los dos perfiles modales del suelo.

### **Comparación entre los suelos de los cultivos de naranja valencia**

En la Tabla 1.4 se presenta el promedio de los valores de las propiedades químicas del suelo en el primer horizonte en todos los puntos, utilizando el análisis de intervalos de Tuckey al 95 % de confianza. En el suelo Nueva Esperanza, se observan variaciones entre el 5 y el 15 % en pH, materia orgánica, conductividad eléctrica, aluminio intercambiable y boro, lo que permite establecer que este suelo presenta condiciones similares en todos los puntos evaluados y que se puede considerar un lote homogéneo.

En el lote Los Deseos, se observa la diferencia marcada entre los perfiles modales de la parte alta y la parte baja, presentando una alta variación en la parte alta, con puntos de pH casi neutro,

conductividad eléctrica alta y concentración de sodio y calcio alta, que nos muestra un lote muy heterogéneo con bastantes limitaciones que exige un manejo agronómico especial

**Tabla 0.4** Comparación entre las necesidades nutricionales para la producción de naranja Valencia y las encontradas en el estudio.

Propiedad	Los Deseos		Nueva	Nivel adecuado (Corpoica,2006)
	Parte alta	Parte baja	Esperanza	
pH	4,1 – 5,8 *	4,7 – 5,5	5,19 ± 0,28	5,5-6,0
Materia orgánica, %	< 0,6	< 1	0,65 ± 0,07	2,6
P, ppm	5 – 25	< 10	23,9 ± 4,6	26,0
Conductividad eléctrica,	0,8 – 26,1	< 0,6	0,14 ± 0,06	1,1
Al intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	1,1 – 2,8	1,5 – 2,8	1,44 ± 0,14	0,51
Na intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	0,5 – 18,5	0,5 – 1,0	0,54 ± 0,21	0,71
K intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	0,7 – 2,6	0,1 – 0,2	0,09 ± 0,01	0,31
Mg intercambiable,cmol.kg <sup>-1</sup>	0,2 – 1,7	0,1 – 0,8	0,66 ± 0,3	2,6
Ca intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	2,0 – 34,7	1,0 – 7,9	2,18 ± 0,44	4,1
Sodio intercambiable,% (PSI)	3,3 – 54,7	5,6 – 45,0	12,6 ± 3,40	15,0
Saturación de aluminio, %	4,8 – 32,3	22,0 – 46,9	27,2 ± 10,1	30,0
Fe, ppm	2,5 – 17,5	5,0 – 34,8	47,2 ± 6,30	15,0
Cu, ppm	2,5 – 3,0	2,2 – 3,3	1,81 ± 0,19	1,51
Zn, ppm	> 3,1	> 2,1	14,5 ± 9,50	2,1
Mn, ppm	N.C	N.C.	133,6 ± 54,5	20,0
B, ppm	N.C.	N.C.	0,25 ± 0,003	0,31

N.C. No calculado

Los suelos presentan las condiciones agrológicas y ambientales requeridas para el cultivo de naranja (López, 1996), ya que se encuentra dentro de los 1200 mm de precipitación, muy pocas horas de temperaturas bajas y temperaturas promedio entre 30 y 40 °C, humedad relativa entre 85 y 90 %, radiación solar de 3000 horas.año<sup>-1</sup>. Tiene un brillo solar de más de 10 horas diarias, lo que favorece la floración y fructificación, y muy poco viento, para la correcta maduración de los frutos.

El suelo Los Deseos es arenoso o franco-arenosos, fresco, sin caliza, y pH entre 4,5 y 7. Aunque el suelo presenta deficiencias en el aspecto nutricional, sobre todo en la parte alta de la colina donde hay presencia de sales de sodio y aluminio que pueden ser tóxicos, se reporta cierta tolerancia de los cítricos (Corpoica, 2006) de hasta un 30% de porcentaje saturación de aluminio y hasta 15% de porcentaje de sodio intercambiable. Se recomienda que a pesar de que el tamaño del hoyo de siembra para suelos franco arenosos sea 40 x 40 x 40 cm (Jaramillo y López, 1997), en la parte alta de la colina se realicen a una profundidad mayor de 60 cm, para que las raíces puedan desarrollarse vigorosamente en los horizontes siguientes y atravesar la barrera de líticos.

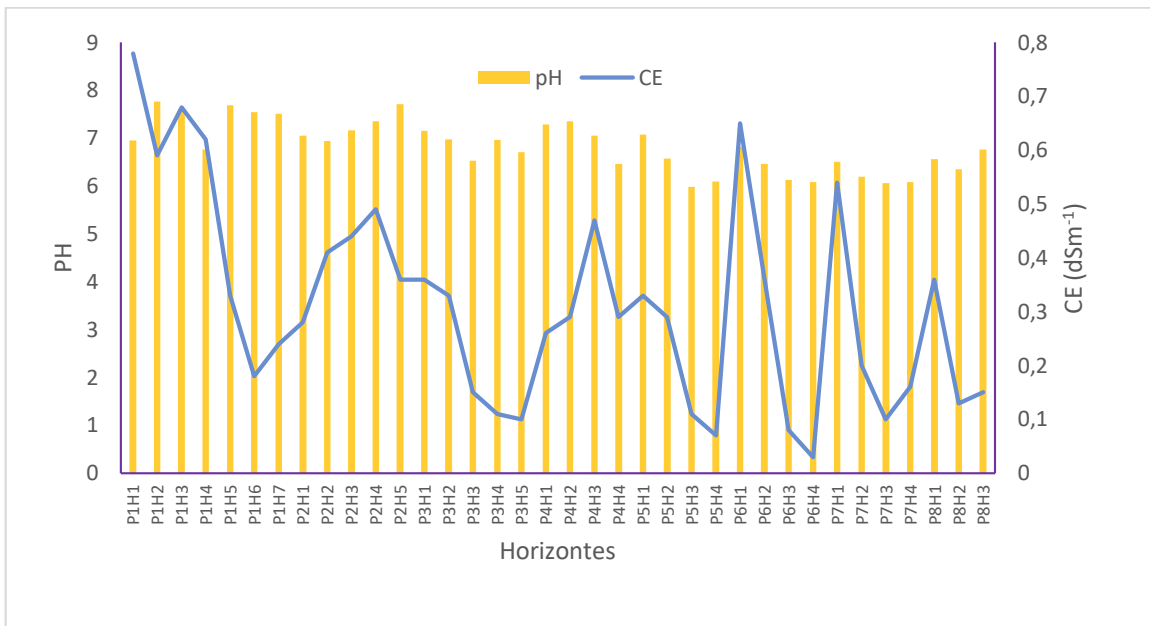
El suelo Nueva Esperanza es un suelo fresco, sin caliza, y pH entre 5,2 y 5,5. Requiere fertilización por muy bajo contenido de materia orgánica y bases intercambiables. No hay limitación por sales y sodio y presenta una toxicidad ligera por aluminio intercambiable. No existen limitaciones con respecto a las propiedades físicas del suelo, ya que es un suelo con estructuras subangulares medias a fuertes, ligeramente plástico y no pegajoso, con presencia de raíces, bioturbación muy alta, arenoso franco, que permite y facilita el desarrollo de las raíces y el transporte de agua y nutrientes. Análisis realizados a este suelo demuestran que no existen limitaciones por presencia de residuos de pesticidas organofosforados, organoclorados, ditiocarbamatos, clorotalonil, clorpirifos y piretroides (Anexo 2).

**1.3.3.3. La Mina (Valledupar):** Este suelo se encuentra en un relieve ligeramente ondulado a escarpado, con domos redondeados y pendientes cortas e irregulares de 3 hasta 50%. En la Figura 1.12 se muestra un perfil típico de este suelo.



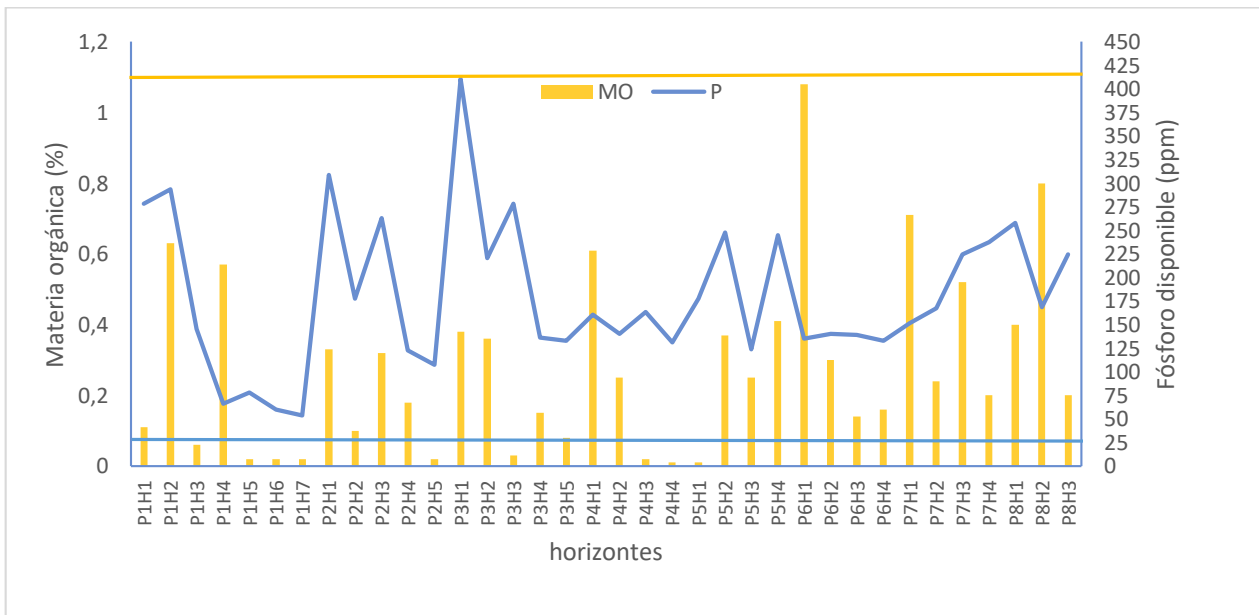
**Figura 0.12** Perfil típico suelo “La Mina”

El suelo tiene pH de neutro a alcalino entre 6,9 y 7,7 y conductividad eléctrica (C.E.) baja con valores menores de  $0,78 \text{ dS.m}^{-1}$  lo que indica que no existe presencia de sales que afecten el desarrollo del cultivo (Figura 1.13)



**Figura 1.13** Perfil de pH y conductividad eléctrica del horizonte del suelo La Mina.

No existe presencia de aluminio intercambiable; materia orgánica (M.O.) muy baja entre 0,11 y 0,63% y los valores de fósforo disponible varían entre 53,1 y 410 ppm, que corresponde a valores entre altos y muy altos, no existiendo restricciones nutricionales por este elemento (Figura 1.14).

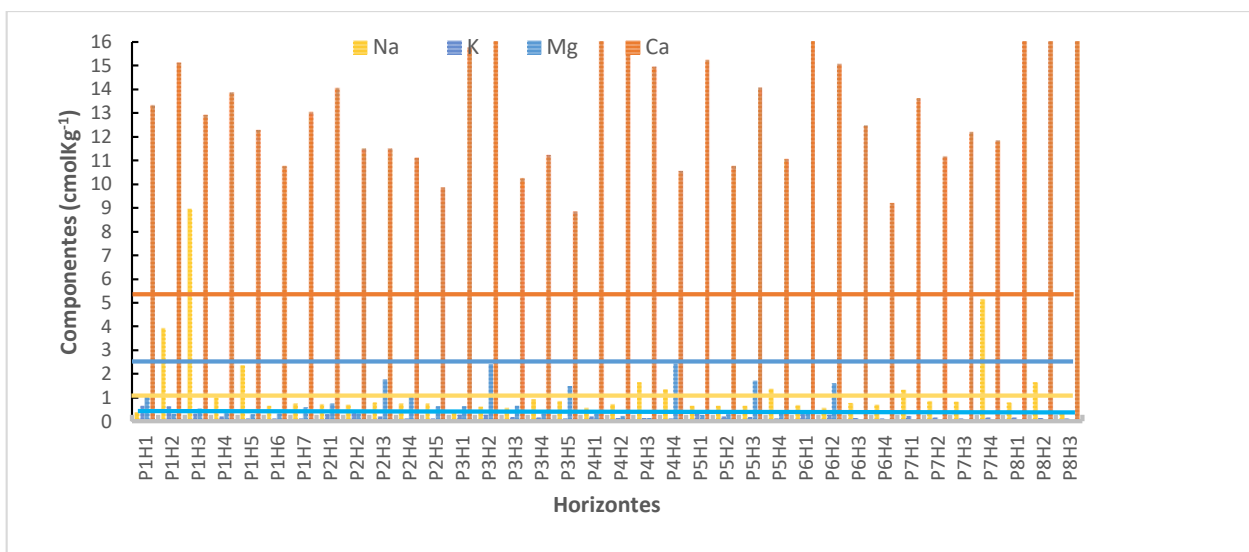


**Figura 1.14** Perfil de materia orgánica y fósforo aprovechable en los diferentes horizontes del suelo La Mina

En algunos puntos, existen valores de sodio superiores a 1 cmol.kg<sup>-1</sup>, pero no existen limitaciones por sodio, ya que solo en el punto 1 supera el 15% de sodio intercambiable (psi) en horizontes



inferiores. Los valores de potasio se encuentran de bajos a medios entre 0,11 y 0,63  $\text{cmol.kg}^{-1}$ , los de magnesio son bajos a medios y los niveles de calcio son altos.



**Figura 1.15** Perfil de nutrientes en los diferentes horizontes del suelo La Mina

Los elementos menores presentan valores altos en todos los puntos, con excepción del boro disponible que se encuentra entre 0,21 y 0,27 ppm o sea niveles bajos (Tabla 1.6). Es de anotar que algunos árboles se encuentran en patios de vivienda y los suelos están sujetos a las labores caseras y residuos que puedan adicionarse como cenizas y residuos de comida.

En el mango, el nitrógeno y el potasio son los elementos extraídos en mayores cantidades en una cosecha, presentando el azufre un contenido similar al calcio, elemento que en orden decreciente ocupa el tercer lugar seguido por el magnesio y por último del fósforo (Avilán et al., 1998). Esto indica que se requiere fertilización suplementaria, para incrementar los niveles de nitrógeno, potasio, magnesio y boro para aumentar los niveles de producción.

**Perfil modal del suelo La Mina:** En la tabla 1.5 se presenta el perfil modal de este suelo, el cual está constituido desde el techo por un horizonte de 30 cm de espesor, con raíces finas, medias y gruesas, alta bioturbación, localmente presenta pedregosidad con cantos de rocas hasta de 1 cm en un 10 % del horizonte y alta compactación. Subyaciendo este horizonte se encuentra otro de 46 cm de espesor, con raíces finas, medias y gruesas, alta bioturbación, presenta pedregosidad con cantos de roca hasta de 0,5 cm en un 30% del horizonte, estructura subangular débil, pegajoso y no plástico, con cantos de roca muy pequeños. Subyaciendo estos dos horizontes se encuentra el material parental que está constituido por la roca granodiorita, compacta y débil al esfuerzo. No hay presencia de nivel freático (Figura.112).

En el estudio de suelos del IGAC,1984 (escala 1:100.000), se identifica este suelo dentro de la Consociación Atanquez (AT), conjunto Atanquez, clasificado hasta subgrupo como Typic

Ustorthent. Corresponde a suelos localizados en las colinas de Atanquez y “La Mina”, desarrollados sobre granodioritas, en altitud entre 350 y 1000 m.s.n.m. y de clima cálido seco. En sectores hay piedras y afloramientos rocosos. Suelos bien a excesivamente drenados, muy superficiales, limitados por roca. Este suelo presenta poca estabilidad estructural, con un horizonte A muy superficial de textura gruesa y en el horizonte C se observa la roca granodiorita muy superficial. La reacción es ácida y pobres en materia orgánica, fósforo y potasio.

Las características encontradas son un régimen de humedad ústico con mayor de 90 días parcialmente seco, un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30 °C, un Epipedón ócrico, con contenidos de materia orgánica menor a 1 %, material parental proveniente de granodiorita, con pendiente superior al 25%, un Endopedón Cámbico con cambios de colores, presencia de horizontes franco arenosos gravillosos; una mineralogía mixta; o sea un entisol con un horizonte mixto, ústico, de pH ácido. La limitación principal de este suelo es la roca. Se puede decir que el suelo es Typic Ustorthent arenoso franco mixto isohipertérmico.

**Tabla 0.5** Descripción del perfil modal del suelo “La Mina”

Nombre del suelo	Vereda “La Mina”
Fecha de descripción	Marzo 7 de 2009
Descrito por	Ricardo Durán Barón
Localización	Coordenadas planas: 10°42'15"N 73°17'18"W
Unidad cartográfica	Atanquez
Conjunto	Atanquez
Relieve	Colinas de hasta 15°
Material parental	Sedimentos aluviales del río Badillo
Profundidad	Suelos poco profundos con limitantes producidos por el material parental
Régimen humedad	Údico
Drenaje natural	Imperfecto
Vegetación natural	Rastrojo, jobo, maderables
Uso del suelo	Cultivo de mango Vallenato
Erosión	Hídrica
Influencia humana	Escasa
Observaciones	Descripción para proyecto tesis doctoral
No. Perfil	1
Epipedón	Ocrico
Endopedón	Sómbrico

En el

Descripción de los horizontes	
Ap1 0-5,0 cm	Color 10YR/6/4 (pardo oscuro). Sin estructura. Textura: franco limoso. Límite irregular difuso. Levemente Pegajosa. No plástico. Abundantes raíces finas. Presencia de líticos hasta en un 40% con $\Phi$ (diámetro) hasta 0,2 cm.
Ap2 5,0-30 cm	Color 10YR/6/3 (pardo claro). Estructura subangular grandes y débiles. Textura: Franco. Ligeramente pegajoso y no plástico. Abundancia de raíces finas y algunas medias y gruesas. Abundante bioturbación. Alta compactación. Presencia de material lítico subangular hasta de 0,5 cm en un 30 % del horizonte.
Bw1 30-63 cm	Color 10YR/6/3 (pardo claro). Textura: Franco arcilloso. Suelo pegajoso y plástico. Presencia de raíces gruesas, medias y finas. Alta compactación. Presencia de líticos de hasta 0,2 cm en un 10% del horizonte.
Bw2 63-76 cm	Color 10YR/6/3 (pardo claro). Estructura subangular débil. Textura: Franco. Ligeramente pegajoso y no plástico. Presencia abundantes de raíces gruesas y medias. Presencia de líticos blanquecinos de hasta 0,5 cm en un 30% del horizonte.
C1 76-100 cm	Sin estructura. Presencia de roca granodiorita (material parental). No hay presencia de nivel freático

Anexo 1, se presenta el consolidado de las propiedades químicas de los dos perfiles modales del suelo.

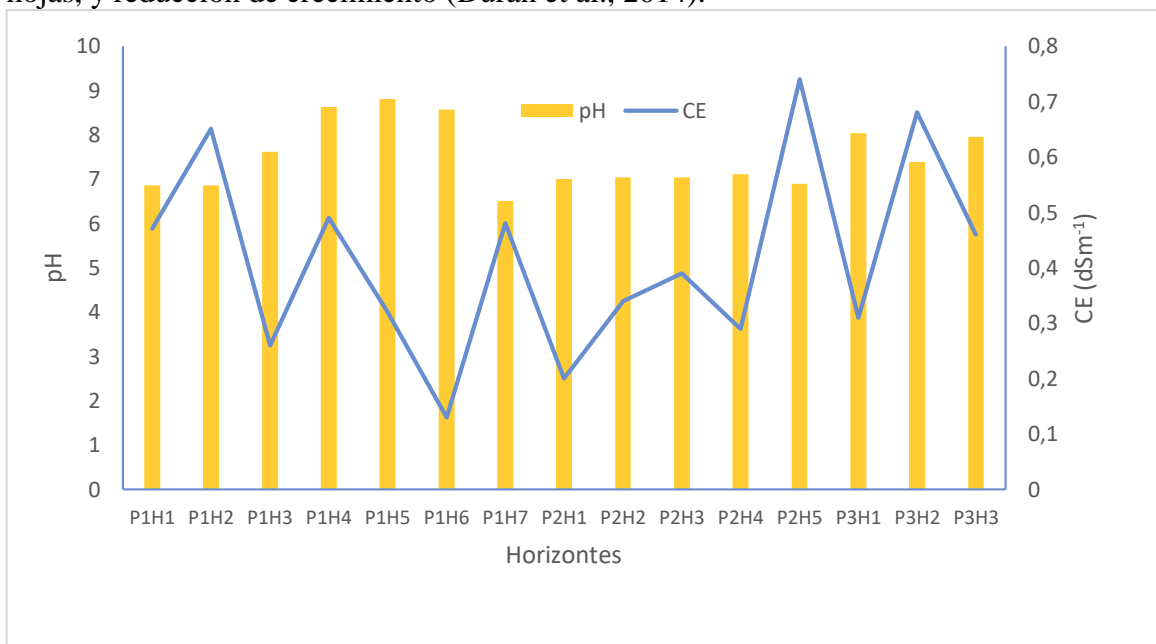
**1.3.3.4. La Estancia (Guacoche).** Suelo localizados en el valle del río Guatapurí, a menos de 300 m.s.n.m. y de clima cálido seco con relieve plano surcado por muchos cauces y arroyos y con

problemas de inundación en épocas de lluvia; poco desarrollados, superficiales, limitados por drenaje natural pobre, niveles freáticos altos y encharcamientos, localmente, por la presencia de cantos rodados. En la figura 1.16 se aprecia un perfil típico de este suelo



**Figura 0.16** Perfil típico (a) y presencia de nivel freático (b) en suelo “La Estancia”

Este suelo es neutro con pH de  $7,2 \pm 0,9$  con algunos puntos de muestreo superiores a 8,0 y no existe presencia de aluminio intercambiable. No se presentan limitaciones por sales, pues la conductividad eléctrica es baja  $0,73 \text{ dS.m}^{-1}$  respectivamente (Figura 1.17), ya que el mango es considerado sensible a condiciones salinas, dando lugar a puntas quemadas, deformación de las hojas, y reducción de crecimiento (Durán et al., 2014).



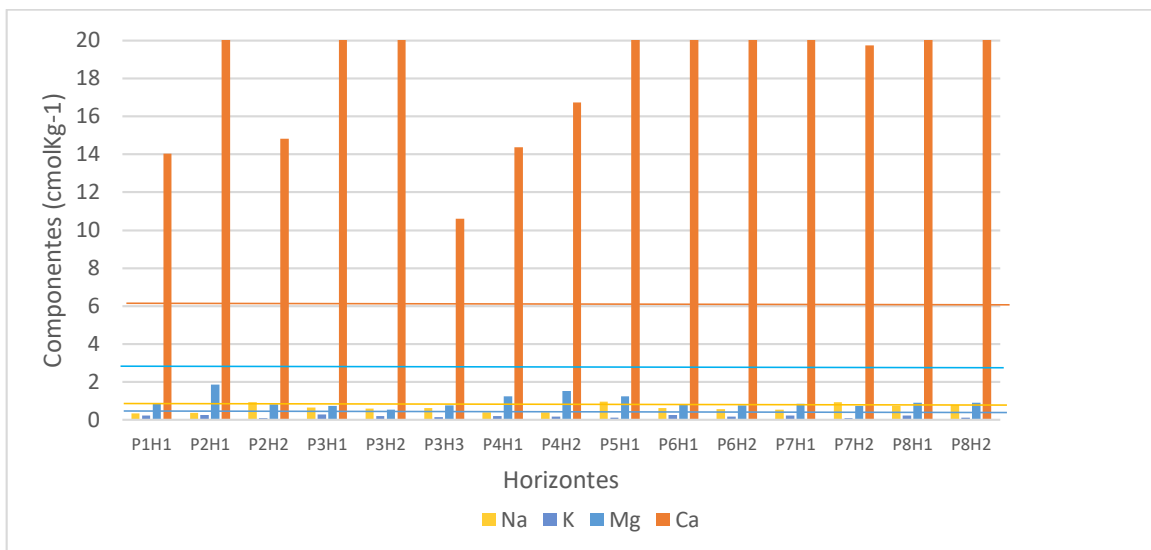
**Figura 1.17** Perfil de pH y conductividad eléctrica del horizonte del suelo La Estancia.

La materia orgánica (M.O.) es baja entre 0,56 y 1,14%; los valores de fósforo disponible varían entre 28,7 y 160,7 ppm, que corresponden a valores entre medios a muy altos (Figura 1.18).



**Figura 1.18** Perfil de materia orgánica y fósforo aprovechable en los diferentes horizontes del suelo La Estancia

Los contenidos de sodio (Na) son menores a  $1 \text{ cmol.kg}^{-1}$  y los de potasio se encuentran de bajos a medios en  $0,25 \pm 0,1 \text{ cmol.kg}^{-1}$ , y los valores de magnesio (Mg) son bajos ( $0,94 \pm 0,31 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ) y los niveles de calcio (Ca) son altos ( $0,94 \pm 0,31 \text{ cmol.kg}^{-1}$ ), lo que indica que se requiere suplemento nutricional con nitrógeno (N), fósforo (P) y potasio (K) en algunas etapas del cultivo (Figura 1.19). Los elementos menores presentan valores altos en todos los puntos, con excepción del boro (B) disponible que se encuentra entre 0,21 y 0,22 ppm, o sea niveles bajos (Tabla 1.6.), que puede causar problemas como la muerte del centro del crecimiento o el desarrollo lento de las raíces (Malavé-acuña 2005).



**Figura 1.19** Perfil de nutrientes en los diferentes horizontes del suelo La Estancia

**Perfil modal del suelo La Estancia:** En la tabla 1.6 se presenta el perfil modal, el cual está constituido desde el techo por un horizonte de 14 cm de espesor, con textura franco, pedregoso con cantos de rocas de hasta 5 cm de diámetro en un 10% del horizonte y estructura de bloques subangulares fuertes; raíces finas, gruesas y medias y con bioturbación. Subyaciendo este horizonte se encuentra otro de 36 cm de espesor, de textura franco arenoso, pedregoso con cantos de roca pequeños en una proporción del 1%, estructura de bloques subangulares fuertes, no plástico, ligeramente pegajoso y alta bioturbación. Subyaciendo estos dos horizontes se encuentra el material parental que está constituido por un depósito aluvial muy pedregoso, producto de las inundaciones del río, en el cual son comunes los cantos heterométricos y heterogéneos de roca de hasta 15 y 20 cm de diámetro, matriz soportados, en una proporción del 70% del horizonte y el resto de material es arena. La distribución no es homogénea en todos los puntos muestreados, ya que en algunos bajos del lote, el nivel freático está a 30 cm y en los demás a 70-80 cm.

Las características del suelo son de régimen de humedad ústico, un régimen de temperatura isohipertérmico superior a 30°C, un epipedón ócrico, con contenidos de materia orgánica menor a 1%, material parental proveniente de sedimentos aluviales, un endopedón cámbico, presencia de horizontes franco arenosos; mineralogía mixta; con altos contenidos de bases.

**Tabla 0.6** Descripción del perfil modal del suelo La Estancia

Es un suelo *Typic Dystrustepts* arenoso franco mixto isohipertérmico, diferente a lo encontrado por el

Nombre del suelo	Finca “La Estancia” – Vereda Guacoche
Fecha de descripción	Marzo 7 de 2009
Descrito por	Ricardo Durán Barón
Localización	Coordenadas planas: N 1094432 – W1652041
Relieve	Plano con pendiente menor del 3°
Material parental	Sedimentos aluviales del río Guatapurí
Profundidad	Suelos poco profundos con limitantes producidos por el material parental de origen aluvial.
Drenaje natural	Imperfecto
Vegetación natural	Rastrojo
Uso del suelo	Cultivo de mango Vallenato
Erosión	Hídrica
Influencia humana	Escasa
Observaciones	Descripción para proyecto tesis doctoral
Epipedón	Ocrico
Endopedón	Cámbico
Régimen de humedad	Ústico
Régimen de Temp.	Isohipertérmico
Orden	Inceptisol
Grupo	Ustepts
Gran grupo	Dystrustepts
Serie	Typic Dystrustepts Arenoso, franco

Horizonte y espesor	Descripción
Ap1 0-2 cm	Color 10YR6/4, pardo amarillento claro. Sin estructura. Textura franco. No plástico, no pegajoso Abundantes raíces finas y gruesas. Materia orgánica media Límite inferior irregular difuso.
Ap2 2-14 cm	Color 10YR6/3 pardo claro. Estructura en bloques subangulares grandes y fuertes. Textura franco, no plástico y ligeramente pegajoso. Abundantes raíces finas, algunas medias y gruesas. Bioturbado. Presencia de material lítico hasta de 5 cm en un 10% del horizonte muy localizado.
Bw (14-18 cm)	Color 10YR6/4 pardo. Estructura en bloques subangulares. Textura franco arenoso, no plástico, ligeramente pegajoso.
C1 (18-50 cm)	Color 10YR6/3 pardo claro. Sin estructura, masivo. Textura franco arenoso, no plástico, ligeramente pegajoso. Presencia de
C2 (50-64 cm)	Color 10YR6/3pardo claro. Sin estructura. Pocas raíces. Abundante presencia de material de arrastre con cantos de roca de hasta 15-20 cm en un 70% del horizonte matriz soportado,
64-100 cm	matriz arenosa gruesa. Aflora el nivel freático.

estudio de suelos del Instituto Agustín Codazzi, IGAC (1986), a escala de 1:100.000, que clasifica este suelo dentro de la Asociación Guatapurí, conjunto Guatapurí, como *Typic Haplaquoll*, poco desarrollado, superficial, limitado por drenaje natural pobre, nivel freático alto y encharcamiento, presencia de cantos rodados y bajo contenido de fósforo y potasio, localizados en el valle del río Guatapurí, con clima cálido seco con relieve plano surcado por muchos cauces y arroyos y con problemas de inundación en épocas de lluvia. Posiblemente debido a cambios introducidos por el uso intensivo con cultivos de arroz y frutales, cambios en los parámetros de clasificación relacionados con el régimen de humedad y temperatura del suelo (régimen de humedad ústico y régimen de temperatura isohipertérmico) y el nivel de detalle o de escala utilizada.

Análisis realizados a este suelo demuestran que no existen limitaciones por presencia de residuos de pesticidas organofosforados, organoclorados, ditiocarbamatos, clorotalonil, clorpirifos y piretroides (Anexo 2).

### Comparación entre los suelos de los cultivos de mango vallenato

En la Tabla 1.7 se presenta el consolidado de los contenidos nutricionales del suelo en el primer horizonte. Como se evidencia, en el suelo La Mina existen variaciones superiores al 20% en casi todas las propiedades, con excepción de fósforo, calcio y magnesio, originado por la génesis del suelo, por ser lotes muy cercanos o dentro del corregimiento, que hace que el manejo agronómico y de nutrientes sea muy diferente. Aunque existen capas compactadas que pueden dificultar el crecimiento de árboles nuevos, estos han sido superados por los árboles existentes, desarrollando raíces extremadamente gruesas y extensas, como se observa en la Figura 1.20.

**Tabla 0.7** Propiedades químicas de suelo con cultivos de mango Vallenato en el primer horizonte.

Propiedad	La Mina	La Estancia
pH	6,9 ± 0,7	7,2 ± 0,9
Contenido de materia orgánica, %	0,44 ± 0,22	0,97 ± 0,11
P, ppm	74,0 ± 36,5	74,0 ± 36,5
Conductividad eléctrica, dS.m <sup>-1</sup>	0,46 ± 0,21	0,53 ± 0,11
Al intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	0	0,0
Na intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	0,34 ± 0,18	0,59 ± 0,21
K intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	0,31 ± 0,12	0,25 ± 0,1
Mg intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	3,29 ± 1,4	0,94 ± 0,31
Ca intercambiable, cmol.kg <sup>-1</sup>	15,57 ± 4,2	19,0 ± 7,9
Porcentaje de sodio intercambiable (PSI)	3,78 ± 0,9	2,4 ± 0,2
Saturación de aluminio, %	0	0,0
Fe, ppm	33,9 ± 14,5	66,5 ± 28,02
Cu, ppm	3,32 ± 0,74	2,88 ± 0,94
Zn, ppm	8,6 ± 2,5	8,7 ± 2,4



Mn, ppm	324,7 ± 89,6	325,1 ± 97,6
Boro, pm	0,24 ± 0,09	0,25 ± 0,002



**Figura 1.20** Presencia de raíces gruesas que atraviesan los horizontes en el suelo La Mina

Con respecto a las variables agroecológicas (Tabla 1.8), los dos suelos no tiene limitaciones para la producción de mango Vallenato, salvo la necesidad de riego complementario en períodos de verano en ciertas edades del cultivo (Mora et al., 2002) y las necesidades de fertilización suplementaria evaluaciones en un elevado número de variedades de mango, evidencian que el nitrógeno, el fósforo y el potasio son los elementos extraídos en mayores cantidades en una cosecha, seguido del calcio y el magnesio (Guzmán et al., 1996), especialmente de nitrógeno, fósforo, potasio, magnesio y boro para mejorar los niveles de producción, ya que el nitrógeno tiene gran influencia sobre el crecimiento y desarrollo del mango, como ingrediente esencial de clorofila, proteínas, hormonas, enzimas, y la producción del fruto; el fósforo es importante en el crecimiento de raíces, tallos fuertes, frutas buenas y temporizador de la madurez (Ramírez y Davenport 2010) y el potasio es muy importante para el organismo por ayudar en la síntesis de proteínas, en el metabolismo de los carbohidratos, en la formación de músculos, en el crecimiento normal del cuerpo, y mantener el equilibrio normal de los líquidos del cuerpo y junto con el calcio ayuda a la transmisión de impulsos nerviosos (García et al. 2009).

Los niveles freáticos tan altos del suelo la estancia pueden ocasionar pudrición de la raíz, favorecer las enfermedades y facilitar la pérdida de fertilizantes que se apliquen a nivel edáfico. Generalmente, los árboles de mangos toleran las condiciones húmedas e inundaciones; no obstante, la respuesta es variable. Los síntomas del estrés causado por las inundaciones incluyen desecación y marchitez de las hojas, muerte progresiva y crecimiento reducido. (CNTAF, 2002).

**Tabla 0.8** Comparación entre las variables agroecológicas óptimas para la producción de mango Vallenato y las encontradas en el estudio (CNTAF, 2002)

Factor	La Mina	La Estancia	Valor óptimo
Altitud, m.s.n.m.	350	200	Hasta 800
Temperatura, °C	26,2	27,9	Entre 26 y 32
Precipitación, mm	1150	1124 mm/año	Entre 1000 y 1500

Vientos, km.h <sup>-1</sup>	1,5 - 2,7		Menores de 20
pH	6,9 – 7,7	7,2 ± 0,9	Neutro
Textura	Arenosa franco	Franco arenoso	Arenoso hasta franco
Saturación de aluminio, %	0,0	0.0	Hasta 30
Sodio intercambiable (PSI),%	3,78 ± 0,9	2,4 ± 0,2	Hasta 15

#### 1.4. CONCLUSIONES

- Las condiciones agrológicas y ambientales son adecuadas para el desarrollo del cultivo de la naranja y mango, en todos los lotes en estudio; siendo necesario planes de fertilización para superar las deficiencias nutricionales, de los cuatro lotes (“Los Deseos”, “Nueva Esperanza”, “La Mina” y “La Estancia”).
- El suelo “La Estancia”, no presenta limitaciones por sales, sodio o aluminio. Tiene limitaciones por niveles freáticos altos, en algunos sectores, que pudieran ocasionar la pudrición de la raíz y facilitar la pérdida de fertilizantes con aplicación edáfica, pero es necesario el riego complementario en periodos de verano en ciertas edades del cultivo.
- El suelo “Los Deseos” es un suelo irregular que presenta producción regular en la parte alta y buena producción en la parte baja, más apta para el cultivo de la naranja.

#### 1.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acuerdo de competitividad de la cadena productiva de los cítricos.** Colección documentos IICA, serie competitividad No.19. Corporación Colombia internacional, CCI. Secretaría técnica. Bogotá, dic. 19 de 2000.
- Avilán, L.; Rodríguez, M. y Ruiz, J.** Variedades. El cultivo del manguero en Venezuela. Fondo Nacional de Investigaciones Agropecuarias. Editorial FONAIAP. Maracay. Venezuela. p.185.196. 1998.
- Barry, G. H.; Castle, W.S. y Davies, F.S.** Variability in juice quality of Valencia Sweet orange and sample size estimation for juice quality experiments. Journal of the American Society for Horticultural Science.128: 803-808. 2003.
- Centro Nacional de Tecnología Agropecuaria y Forestal (CNTAF).**Guía técnica del cultivo del mango. El Salvador. 2002.
- Claves para la Taxonomía de Suelos. USDA.** Servicio de Conservación de Recursos Naturales. Décima Edición. 2006.
- Corporación Colombiana de Investigación Agropecuaria, Corpoica.** Practicas de establecimiento y manejo de plantaciones de cítricos tecnificados. Boletín técnico No. 29. 2006.
- Delgado, G. y Sánchez, M.** Metodología para la evaluación de la aptitud de los suelos del sector noroccidental de sierra nevada (granada) para usos agronómicos (agrícolas, forestales y ganaderos). Ecología 1:5-25. 1987
- Durán, R.; Villa, A. L. y Flórez, M.T.** Aptitud del suelo para cultivo de mango vallenato en Guacoche, departamento del Cesar. Revista temas agrarios, 19(2):185-193. 2014

- Encuesta Nacional Agropecuaria (ENA).** Departamento Administrativo Nacional de Estadística. 2011.
- Galvis, L.** Documentos de trabajo sobre economía regional. Geografía económica del Caribe Continental No. 119. 2009
- García, J.; Sandoval, A.; Forero, F.; Floriano, J.; Bernal, J.; Vasquez, L.; Salamanca, G. y Gómez, G.** Atributos de calidad del mango criollo para la agroindustria. Boletín técnico. Corpoica, C.I. Nataima, Tolima. 2009.
- Guzmán, C.; Alcalde, S.; Mosqueda, R. y Martínez, A.** Contenido y extracción de algunos nutrimentos por el fruto de mango cv. manila. *Agronomía Tropical* 46(4):431-446. 1996
- Hudina, M. y Ytampar, F.** Sugar and organic acids contents in European *Pyrus comminus* L. and Asian *Pyrus serotina* Rehd. pears cultivars. *Acta alimentaria, An International Journal of Food Science* 29:217-230. 2000.
- Instituto Colombiano Agropecuario.** Manual No. 47. 1989
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi, IGAC.** Estudio General de suelos de los municipios de Curumaní, Chimichagua, Chiriguaná y la Jagua de Ibérico. 1986
- Instituto Geográfico Agustín Codazzi, IGAC.** Estudio General de suelos de los Municipios de Valledupar, Bosconia, El Copey, El Paso (departamento del Cesar). 1984.
- Jaramillo, R. y López, R.** Aspectos agroclimáticos en el cultivo de los cítricos. *Revista Atmósfera* 25: 55-61. 1997.
- Lee, H. y Castle, W.S.** Seasonal changes of carotenoid pigments and color in Hamlin, Early gold, and Budd Blood orange juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49: 877-882, 2001.
- Leitner, D., S. Klepsch, G. Bodner y A. Schnepf.** A dynamic root system growth model based on L-Systems. *Plant & Soil* 332(1/2): 177-192. 2010
- Li-ying, N. y Ji-hong, W.** Physicochemical Characteristics of Orange Juice Samples From Seven Cultivars. *Agricultural Sciences in China*. 7(1): 41-47. 2008.
- López F. J.** La naranja, composición y cualidades de sus zumos y esencias. 1996
- Malavé-acuña.** Los suelos como fuente de Boro. *Revista UDO agrícola* 5 (1): 10-26. 2005.
- Mora, J.; Gamboa, J. y Elizondo, R.** Guía para el Cultivo de Mango. Ministerio de Agricultura y Ganadería. San José de Costa Rica. 2002.
- Opazo, J. D. y Razeto, B.** Efecto de diferentes fertilizantes potásicos en el contenido foliar de nutrientes, producción y calidad de fruta en naranjo cv. Valencia. *Agricultura Técnica* 6, 1(4):470 – 478. Octubre-diciembre. 2001.
- Ordúz, J.** Estudios ecofisiológicos y caracterización morfológica y molecular de la mandarina Arrayana (*Citrus reticulata* Blanco) en el piedemonte llanero de Colombia. Tesis doctoral. Facultad de Agronomía. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia. 130 p. 2007.
- Ordúz, J. y J. Baquero.** Aspectos básicos para el cultivo de los cítricos en el piedemonte llanero. *Revista Achagua* 7(9): 7-19. 2003.
- Oviedo, M., Puerta, O., Bru, S., Atencio, V. y Pardo, S.** Aptitud del Suelo de la Zona Costera del Departamento de Córdoba (Colombia) para la Piscicultura. *Revista Facultad Nacional de Agronomía de Medellín* 65(1): 6431-6438. 2012.
- Plan de desarrollo “Un Cesar para todos”.** Departamento del Cesar. 2007-2011.
- Primo Yufera E.** Química Agrícola. Edición 1. Ed alhambra. Madrid. 1982.
- Ramírez, F. y Davenport, T. L.** Mango (*Mangifera indica* L.) flowering physiology. *Scientia Horticulturae*. 126:65–72. 2010.

**Salamanca, G. G.** Estudio Analítico comparativo de las Propiedades Fisicoquímicas de Mieles de Apis mellifer L. En algunas zonas apícolas de los Departamentos de Boyacá y Tolima. Tesis doctoral. Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad Politécnica de Valencia. ISBN 978-958-44-6374-6. 2001.

**Unidad de Planeación Minero Energética (UPME) 2005.** Atlas de radiación solar de Colombia. Bogotá: Ministerio de Minas y Energía

## CAPÍTULO 2. EVOLUCIÓN DE LOS PARÁMETROS DE CALIDAD DE CULTIVARES DE NARANJA Y MANGO

### 2.1. INTRODUCCIÓN

El cultivo de frutales en el mundo ha logrado un lugar destacado en la agricultura actual debido a los precios elevados y a la demanda en virtud a su valor nutritivo, el aporte de vitaminas y minerales (Prado et al., 2007). Entre ellos se encuentran algunas especies del género *Citrus*; plantas de origen subtropical pero con la capacidad de adaptarse eficientemente a las condiciones tropicales, y en especial la naranja Valencia *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, especie vegetal con mayor importancia económica alrededor del mundo (Geeta y Kalidhar, 2010). En la última década se ha dado un gran paso en la industria de los cítricos, en términos de aumento en la producción, superficie cultivada y rendimiento (Khan et al., 2008), pues es considerado uno de los cultivos más rentables, con potencial para el comercio mundial (Srivastava y Singh, 2009). La demanda de cítricos está bien diferenciada, destacándose el comercio de frutos para consumo en fresco y para la industria alimentaria de productos procesados (Orduz, 2007).

La producción mundial de naranja deriva de la actividad agrícola de algo más de 140 países productores, donde la mayor parte del cultivo crece a cada lado de un cinturón alrededor del Ecuador, 35 °N y 35 °S, cubriendo las áreas tropicales y subtropicales del mundo. La producción de cítricos está principalmente destinada al mercado en fresco; la naranja y el tangelo son empleadas para la producción de jugo, mientras que las mandarinas son consumidas directamente (Orduz et al., 2011).

La naranja Valencia, *Citrus sinensis* (L.) Osbeck, es una especie que pertenece a la familia Rutaceae, subfamilia Aurantoideae, género *Citrus*, el cual se divide en los subgéneros *Citrus* y *Papeda*, con la diferencia que este último presenta gotas agrias de aceite en las vesículas de la pulpa. La mayoría de las especies conocidas pertenecen al subgénero *Citrus*, además de *C. hystrix* y *C. macroptera* pertenecientes a *Papeda* (Stone, 1985). Las zonas productoras de cítricos a nivel nacional, presentan un rango térmico desde los 23 a los 34 °C y un régimen pluviométrico entre 900 y 1.200 mm/año (MADR, 2005), no obstante se ha indicado que algunas zonas de cultivos presentan gran dispersión desde los 0 hasta los 2.200 msnm, con condiciones de clima, suelos, infraestructura y características socioeconómicas muy diversas, que dan origen a diferentes sistemas de producción (Orduz (2007). En general los cultivos de cítricos en el país, están asociados básicamente en cuatro núcleos: centro oriente sur occidente, Orinoquía y Costa Atlántica, en los departamentos de Atlántico, Bolívar, Cesar, Sucre, Córdoba, Magdalena y Guajira (Orduz, et al., 2008).

El cultivo de cítricos se ha extendido a una gran variedad de suelos y condiciones climáticas, pues existen plantaciones sembradas en Ultisoles, Inceptisoles, Andisoles y Alfisoles, con una gran variedad de características químicas y físicas que afectan el rendimiento y calidad de la fruta. Muchos de los problemas nutricionales empiezan a manifestarse en el inicio de la etapa de

producción y esto necesariamente obliga a los productores a buscar soluciones concretas para satisfacer los requerimientos nutricionales del cultivo bajo diversas condiciones de clima y suelos (Molina, 1999).

En el mundo la producción de mango es del orden de los 14 millones de t/año, siendo los principales productores India, China, Tailandia y Pakistán (Alvarado, 2012). Entre los países exportadores se distingue Haití, Kenia, India, Alto Volta, Pakistán, Filipinas, Tailandia, México y Brasil (Faostat, 2012).

El mango Vallenato es originario de Colombia, específicamente del departamento del Cesar, en honor a los habitantes de la ciudad de Valledupar y a la música característica de esta región. El árbol es grande, con un cono abierto, extendiendo el pabellón. Es precoz, produciendo flores y fruta bien tanto en latitudes tropicales como en subtropicales. La fruta es de forma ovalada, en la punta presenta un pequeño pico. El peso de fruta varía de 175 y 350 g, el 78% de la fruta corresponde a pulpa y el resto a semilla, con un color que va desde verde y rojizo hasta amarillo en su maduración. Es liso y resistente a la abrasión. La textura de fruta es muy firme. La pulpa es de color naranja-amarilla, con un sabor dulce, picante, firme y casi libre de fibra. La fruta es bastante resistente a la infección por la enfermedad antracnosis. Tiene una pre cosecha excepcional y buenas características de post cosecha, su defecto principal es el ser relativamente de tamaño pequeño con respecto a otros mangos de exportación (Tommy, Haden) (Cambell, 1997).

En el mercado nacional de frutas para el año 2011, se registró una producción de 207.727 t y un rendimiento de 11 t.ha<sup>-1</sup> de naranja (ENA, 2011) y una producción de 311.920 t y rendimiento de 12,1 t ha<sup>-1</sup>(Alvarado, 2012). En el departamento del Cesar, el área de siembra para la naranja Valenciana en este mismo año fue de 1.769 ha asociada a una producción de 15.087 t correspondiente a un rendimiento de 7,8 t ha<sup>-1</sup> (ENA, 2011) y el área de siembra de mango alcanzó 949 ha, con una producción de 16.575 t y rendimiento de 17,5 t ha<sup>-1</sup> (ENA, 2011).

El mango y la naranja son predilectas como materia prima industrial para el sector de jugos, sin embargo, se presentan problemas por la estacionalidad en la oferta, los costos altos de la infraestructura de frío, la falta de una integración con el sector primario, la variación en precios y los problemas de infraestructura de las vías; además, por no disponer de materia prima que cumpla con requisitos de calidad, rendimiento en jugo, °Brix, índice de madurez, estabilidad, aroma, sabor y color característicos (CCI, 2000).

En el caso del departamento del Cesar, esto sucede porque la producción se realiza sin labores agrícolas definidas, sin conocimiento del suelo, deficiente manejo del cultivo y se presenta mezcla de variedades, lo que origina que la productividad sea baja y la calidad del fruto deficiente; además, el producto se vende en fresco sin ningún valor agregado y a precios muy bajos en épocas de cosecha (Plan de Desarrollo Departamento del Cesar, 2011).

## Nutrientes y cultivares

**Cultivares de naranja:** Es evidente que la composición y la calidad de los frutos de naranja, tienen relación con las condiciones agroecológicas y las condiciones de entorno asociadas a los cultivos (Barry et al., 2003) (Lee y Castle, 2001) (Li-ying y Ji-hong, 2008). El rol de los nutrientes en las diferentes etapas de crecimiento del árbol y del desarrollo del fruto ha sido discutido ampliamente en la literatura, su deficiencia causa disminución en el tamaño y calidad de los frutos (Tabla 2.1).

Uno de los aspectos que más incide en el rendimiento de la naranja es la nutrición, principalmente cuando los árboles entran en la etapa de producción. El efecto del potasio en cultivares de naranja, (*Citrus sinensis* Osbeck) ha sido investigado por Opazo y Razeto, (2001). Estos investigadores usaron cloruro de potasio (KCl), nitrato de potasio ( $KNO_3$ ), sulfato de potasio ( $K_2SO_4$ ) y mezcla de sulfato de potasio y sulfato de magnesio (K-MgSO<sub>4</sub>) durante tres años, en cultivares de 18 años encontrando que no hubo incremento en el rendimiento de la fruta pero si en el tamaño de ésta y la acidez del jugo.

Li-ying y Ji-hong, (2008), evaluaron el pH de algunos cultivares de cítricos en China y encontraron el pH de jugo entre 3,81 y 4,31, los valores más bajos de pH se presentaron en jugos con mayor acidez, los valores de índice de madurez estaban entre 14,91 y 20,23 y el total de sólidos solubles (TSS) en 9,8° Brix (Li-ying y Ji-hong, 2008) y la mayor parte del aumento en peso fresco del fruto fue debida a la acumulación de agua; su contenido fue máximo inmediatamente antes o en el momento de la maduración comercial (Guardiola, 1992).

En la tabla 2.1 se muestra la importancia de los nutrientes y su efecto en la calidad del fruto de naranja

**Tabla 2.1** Importancia de los nutrientes en la calidad del fruto de naranja. Adaptado de Suarez (2011)

Nutriente	Requerimiento	Efecto
Nitrógeno	Es constituyente de proteínas y aminoácidos. Importante en los procesos de división celular.	Efecto en el crecimiento del árbol, la producción y calidad de las frutas. Deficiencias generan frutos pequeños y cáscara fina.
Potasio	Se requiere en procesos fisiológicos de la planta y la formación de azúcares y almidones, síntesis de proteínas, crecimiento y división celular, regulación del suministro de CO <sub>2</sub> , translocación de azúcares desde las hojas al fruto, regulación hídrica.	Incremento en el término de la floración y maduración frutos. Incide en el sabor y el color. Deficiencia presenta frutos pequeños, de cáscara delgada y baja acidez.
Calcio	Forma parte de la pared celular y el crecimiento vegetativo. Exceso causa deficiencias de elementos menores	Deficiencias produce frutos pequeños y deformes. Bolsas de jugo arrugadas. Cáscara áspera y gruesa.

	como Fe, Zn, Mn y B y un desbalance con Mg y K	
Fósforo	Componente de enzimas, nucleoproteínas, fosfolípidos, ATP que interviene en la formación de órganos reproductores. Importante en la fotosíntesis, síntesis de carbohidratos y transferencia de energía dentro de la planta.	El P se acumula en los frutos y semillas. La deficiencia presenta frutos con piel más gruesa y rugosa.
Magnesio	Interviene en la síntesis de carbohidratos. Participa en la síntesis de proteínas, nucleoproteínas y el ácido ribonucleico, y favorece el transporte de P dentro de la planta.	Durante la floración y fructificación se produce una translocación significativa de Mg hacia los brotes y frutos. Si hay deficiencia, los frutos son pequeños, con piel delgada y contenido bajo de azúcares y acidez.
Hierro	Activador enzimático e interviene en la formación de la clorofila.	La deficiencia disminuye la formación de los frutos y el rendimiento, los frutos tienden a ser pequeños.
Manganeso	Cataliza los sistemas enzimáticos que intervienen en la respiración, fotosíntesis y el metabolismo del N.	La deficiencia es muy similar al Zn con frutos suaves y de color pálido.
Zinc	Si existe deficiencia, se reduce el tamaño y la producción de frutos, y estos son de menor calidad.	El exceso puede causar deficiencia de Fe por el antagonismo
Boro	Importante en el transporte de azúcares desde las hojas a los frutos, en la reproducción y la germinación del polen. Es el micronutriente que más influye en el rendimiento y calidad del fruto.	La deficiencia produce frutos pequeños, con poco jugo, duros, de cáscara gruesa y áspera, con puntos de goma en el interior de los gajos.

El nivel de potasio del suelo se correlaciona con el contenido de vitamina C y ácido cítrico, pero en exceso puede tener efectos negativos sobre la calidad del jugo; el nitrógeno mejora el contenido de jugo, la acidez, los sólidos solubles y el color del jugo; el fósforo favorece la coloración de los frutos pero baja el contenido de sólidos solubles y la acidez del jugo y una adecuada cantidad de magnesio, aumenta los sólidos solubles, azúcares y vitamina C, adelantando la maduración (Suárez, 2011).

La Norma Técnica Colombiana (NTC 4086, 1997) establece los requisitos que debe cumplir la naranja Valencia colombiana (*Citrus sinensis Osbeck*), destinadas para el consumo en fresco o como materia prima para el procesamiento, clasificándolas como categoría extra, I y II, con calibres entre A (>93,3 mm y 444 g) y D (<61 mm y 111 g) y los requisitos de madurez según grado de madurez con tabla de colores, para producciones por debajo de los 700 metros sobre el nivel del mar (m.s.n.m.), considerando que en grado de madurez uno, el color es verde más claro y aparecen visos amarillos; en grado de madurez dos, aumentan los visos amarillos pero predomina el color



verde en el fruto; en la tres, aumenta la intensidad de los visos amarillos; en grado de madurez cuatro, el fruto es de color amarillo con visos verde claro; en el cinco aumenta el área de color amarillo y disminuyen los visos verdes y en el seis el color amarillo es más intenso con algunos visos de color verde claro. Adicionalmente, establece el contenido de jugo (%), la acidez titulable, los sólidos solubles totales y el índice de madurez para los diferentes grados de madurez.

**Cultivares de mango:** En una plantación de 11 árboles de mango variedad manila de 31 años de edad, se efectuaron siete muestreos decenales de frutos, a partir de los 20 días del amarre hasta la madurez fisiológica de la fruta, encontrando que la cáscara es el tejido más rico en Mg, Fe y Mn, la pulpa en K, el hueso en Ca y la semilla en N, P, Cu y Zn. La pulpa es el tejido que mostró la mayor demanda nutrimental, a diferencia del hueso que manifestó la menor demanda. El comportamiento en la evolución de la concentración nutrimental en los cuatro tejidos es diferente a la evolución de las cantidades extraídas, debido a los fenómenos de dilución y translocación. A la madurez comercial el fruto extrae 348,6 mg de N, 42,1 de P, 529,5 de K, 66,9 de Ca, 47,8 de Mg, 1,5 de Fe, 0,4 de Cu, 0,1 de Mn y 0,6 de Zn (Guzmán et al., 1996).

**Tabla 2.2** Importancia de los nutrientes en la calidad del fruto de mango. Huete, 2008.

Nutriente	Requerimiento	Efecto
Nitrógeno (N)	Es componente de aminoácidos, proteínas, otros compuestos nitrogenados, vitaminas y pigmentos.	Mayor vegetación y crecimiento, estimula la formación y el desarrollo de yemas florales y fructíferas
Fósforo (P)	Además forma parte de los componentes energéticos de la planta (ATP).	Aumenta la formación de raíces, acelera la maduración de los frutos, y aumenta el contenido de aceite, carbohidratos y proteínas.
Potasio (K)	Promueve el almacenamiento de azúcar y almidones, aumenta la resistencia a sequías, heladas, plagas y enfermedades y aumenta el transporte de fotoasimilados a los sitios de reserva y al fruto.	Estimula la vegetación y el crecimiento, aumenta el contenido de carbohidratos, proteínas, estimula el llenado de los frutos
Calcio (Ca)	Se presenta en la formación de células nuevas. El Ca se encuentra en la pared celular en forma de pectato de calcio contribuyendo a la rigidez de la misma.	Estimula el desarrollo de las raíces y de la estructura de las paredes y membranas celulares.
Magnesio (Mg)	Constituyente de la clorofila y el mayor activador de enzimas.	Colabora en la absorción del fósforo
Azufre (S)	Forma parte de los aminoácidos, cisteína, cistina, metionina y taurina	Constituyente importante de las proteínas vegetales y tiene relación directa con la calidad de los frutos.
Hierro (Fe)	Fijación del nitrógeno	Indispensable para la formación del pigmento verde o clorofila.

Manganeso (Mn)	Activador de enzimas, ayuda en la síntesis de clorofila.	
Cobre (Cu)	Aumenta la resistencia a algunas enfermedades	
Zinc (Zn)	Participa en la biosíntesis de alguna fitohormona, las auxinas.	Relacionado en sistemas de enzimas que regulan diversas actividades metabólicas, principalmente de crecimiento vegetal,
Boro (B)	Colabora con el calcio,	Mejora la germinación del grano de polen y crecimiento del tubo polínico, menor esterilidad masculina

Otros elementos importantes presentes en los frutos de mango y naranja que en los últimos años han tomado fuerza son los compuestos fenólicos, dentro de ellos, los flavonoides que tienen un amplio rango de efectos biológicos, tales como la inhibición de enzimas claves en la respiración mitocondrial, protección de enfermedades coronarias y como antiinflamatorio, antitumoral y antimicrobial (Harborne y Williams, 2000), y los carotenoides que representan una fuente de provitamina A, no son tóxicos, presentan dentro de la célula actividad antioxidante (Martínez-Valverde et al., 2000), participan en la desactivación de radicales libres producidos en el metabolismo celular e imparten colores amarillos y rojos a plantas y animales (Sánchez et al., 1999), puede decrecer el riesgo de cáncer y la degeneración macular relacionada con la edad, las cataratas, el daño de la piel inducido por quemadura del sol y enfermedades cardiovascular (Aust et al, 2001)

En la parte comestible de la naranja, el contenido total de polifenoles, flavonoides, carotenoides (mg/g, en base seca) fue de  $37,3 \pm 1,53$ ,  $15,7 \pm 0,43$ ,  $0,080 \pm 0,002$ , respectivamente (Yuan-Chuen et al., 2007). En pulpa de mango, el contenido de carotenoides en mango criollo o hilacha, se encuentra entre 9 y 92 mg.kg<sup>-1</sup> y los compuestos fenólicos entre 20 y 70 mg.g<sup>-1</sup> en mangos colectados en las zonas productoras de Colombia (Sandoval y García, 2008), pero no existen reportes sobre las características fisicoquímicas y los contenidos de metabolitos primarios y secundarios de las naranjas y mangos en las zonas agroecológicas de este estudio.

El desarrollo de las frutas depende de factores internos y externos que pueden modificar sus características anatómicas, químicas, físicas y de comportamiento fisiológico. Durante la maduración ocurren cambios en los azúcares y los ácidos orgánicos, que influyen en el color, sabor, olor y textura. Estos cambios resultan de la reestructuración metabólica y química. Al cambiar el color de verde a amarillo o rojo se eleva el contenido de carotenos y xantofilas y disminuye el contenido de la clorofila. Se obtiene un sabor más dulce y nutritivo al aumentar el azúcar y las proteínas y disminuir los almidones y ácidos grasos. El aroma y perfume típico del fruto es más notorio al aumentar los volátiles aromáticos y disminuir los sustratos. El producto se coloca blando y suave al aumentar las pectinas solubles y disminuir el contenido de protopectinas (Soule y Grierson, 1986). En general, para las naranjas y mango, el contenido de azúcares disueltos aumenta,

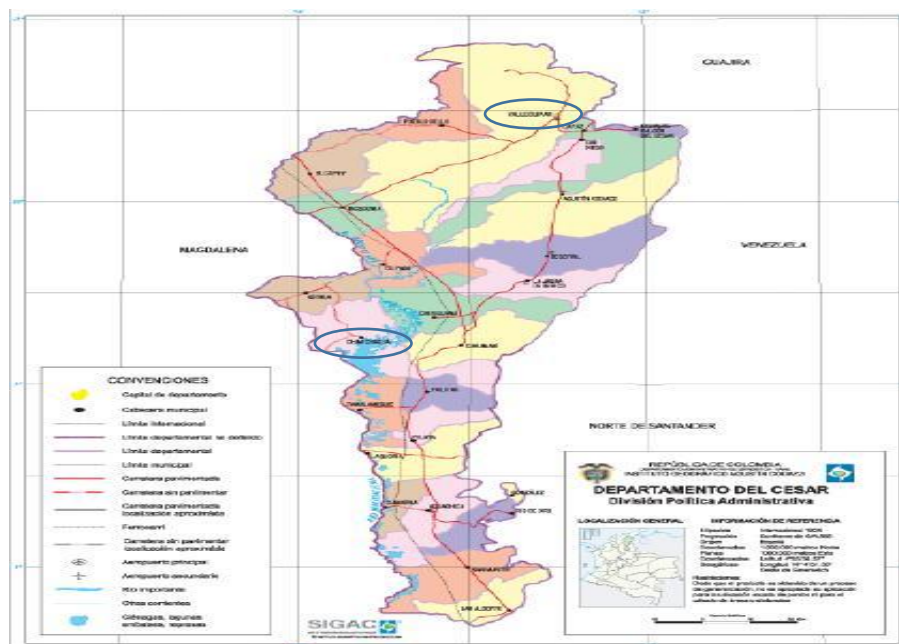
mientras que el contenido en ácidos, disminuye y el pH del zumo varía aunque muy poco, Primo Yufera, (1982).

La Norma Técnica Colombiana (NTC 5139, 2002), establece los requisitos para el mango Vallenato, destinadas para el consumo en fresco o como materia prima para el procesamiento, clasificándolas como categoría extra, I y II, con calibres entre 24 (<150 g) y 12 (>351 g) y los requisitos de madurez según grado de madurez. Se considera que en grado de madurez 0 la pulpa cercana a la semilla es amarilla y el fruto tiene madurez fisiológica; en grado de madurez uno la pulpa es amarilla; en grado de madurez dos la pulpa cercana a la semilla es de color amarillo más intenso que la pulpa adyacente a la cáscara; en grado de madurez tres la pulpa adyacente a la cáscara es de color amarillo y en grado de madurez cuatro, la pulpa cercana a la semilla es anaranjada y la adyacente a la cáscara de color amarillo intenso. Adicionalmente, establece el contenido de pulpa (%), la acidez titulable, los sólidos solubles totales y variación del pH para los diferentes grados de madurez.

En este capítulo se presentan los resultados de la evolución de la calidad del fruto de naranja *Valencia* y mango *Vallenato* a diferentes estados de madurez.

## **2.2.MATERIALES Y MÉTODOS**

**Zona de estudio:** El trabajo de caracterización de cultivares de mango se adelantó en zona rural del municipio de Valledupar, en el departamento del Cesar (10°27'37"N; 73°15'35"E), cuya sensación térmica media anual de 27.9°C a 168 msnm y régimen pluviométrico de 1124 mm/año, en las localidades de *La Mina* y *La Estancia*. Los cultivares de naranja se evaluaron en la localidad de Chimichagua (9°15'28"N; 73°48'48"E), a 34 msnm, sensación térmica de 28.2°C, régimen pluviométrico de 1971 mm/año, (Figura, 1.1). Las localidades en cada caso correspondieron a las finca *Los Deseos* y *Nueva Esperanza*. Esta zona bioma corresponde al bosque seco tropical (*bs-T*), en piso basal sobre relieve plano a ligeramente inclinado, altura entre 0 y 200 msnm, piso bioclimático ecuatorial cálido, provincia de humedad en transición de semihúmeda a semiárida.



**Figura 2.1** Posición geográfica de las localidades de Valledupar y Chimichagua

**Muestras:** Se colectaron frutos de mango y naranja en cada uno de los cultivares, siguiendo criterios de aleatoriedad. Las frutas por punto de muestreo, se dispusieron en canastillas plásticas de 25 x 40 cm, que se lavaron con agua potable en los sitios de acopio en los cultivares. En todos los casos se aplicaron las directrices de la norma técnica colombiana (NTC 756, 1977).

**Caracterización de frutos:** A los frutos colectados le fueron determinados los atributos de aspecto, tamaño y color, además del peso, el rendimiento en zumo y pulpa, el peso del exocarpio, y semillas. En la evaluación de las propiedades fisicoquímicas del zumo de naranja y pulpa de mango, se determinaron los parámetros para sólidos solubles totales ( $^{\circ}$ Brix), pH y acidez titulable (% ácido cítrico), el índice de madurez ( $^{\circ}$ Brix/acidez titulable).

**Determinaciones analíticas:** Los parámetros fisicoquímicos fueron estimados haciendo uso de un refractómetro Atago<sup>TM</sup>, (PAL 3840) para determinar  $^{\circ}$ Brix, el pH se midió en potenciómetro Thermo<sup>TM</sup> (Thermo Fisher Scientific, USA), la acidez titulable como ácido cítrico en un titulador automático Metrohm<sup>TM</sup> 775. Los fenoles totales, mediante el método Singleton y Rossi usando reactivo Folin-Ciocalteu (Singleton y Rossi, 1965). Los carotenos se cuantificaron en fase posterior a la extracción, usando una mezcla de *n*-hexano–acetona–etanol (50:25:25) y cuantificación mediante espectrofotometría a 450 nm, en el equipo Genesys 20, ThermoSpectronic, USA. Los criterios y lineamientos de calidad para cada tipo de fruta fueron verificados siguiendo las directrices de las normas técnicas colombianas (NTC 4086, 1997) para frutas frescas (naranja) y (NTC 5139, 2002) para frutas frescas (mangos criollos), respectivamente. Los análisis fisicoquímicos del zumo de naranja y pulpa de mango se realizaron en el laboratorio de consultas Industriales del Centro de Investigación para el desarrollo de la Ingeniería de la Universidad

Popular del Cesar (UPC). La extracción y cuantificación de fenoles y carotenoides, se adelantaron en el laboratorio de Catálisis Ambiental de la Universidad de Antioquia.



**Figura 2.2** Estructura general de los frutos de naranja y mango en estudio

**Estadística:** La evaluación de las caracterizaciones permitió construir una base de datos, haciendo uso de una hoja de cálculo Microsoft Excel™ que se usó en fase posterior para el análisis de variancia, estimación y comparación de medias siguiendo criterios de menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Se usó el paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.

## **2.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **2.3.1. Calidad de los frutos**

**Cultivares de naranja:** El diámetro ecuatorial de las muestras de naranja x Valencia estuvo entre 53,5 y 93 mm para Los Deseos y 70,1 y 75,3 mm para Nueva Esperanza respectivamente en los diferentes estados de madurez, por encima del calibre mínimo establecido en la NTC 4086 (61 mm). El peso medio varió entre 0,159 kg y 0,222 kg (frutos tipo 4) para Los Deseos y 0,164 a 0,215 kg para Nueva Esperanza que califica las muestras de naranja en las categorías de calibre C y D (Tabla 2.3).

**Tabla 2.3** Parámetros de calidad asociados a frutos de naranja x var. Valencia en dos cultivares del Cesar

Tipo	Los Deseos				Nueva Esperanza			
	Peso (g)	Diámetro (mm)	Jugo (%)	Cáscara (g)	Peso (g)	Diámetro (mm)	Jugo (%)	Cáscara, g
0	133 ± 32,0 <sup>a</sup>	63,3 ± 5,6 <sup>a,c</sup>	43,7 ± 3,3 <sup>a,b</sup>	111 ± 30,8 <sup>a</sup>	-	-	-	-
1	159 ± 43,7 <sup>a,b</sup>	67,7 ± 6,6 <sup>b</sup>	50,9 ± 6,2 <sup>b</sup>	74,4 ± 20,3 <sup>a,b</sup>	210 ± 46,5 <sup>a</sup>	73,6 ± 6,0 <sup>a</sup>	55,2 ± 5,7 <sup>a</sup>	93,3 ± 25,8 <sup>b</sup>
2	179 ± 58,8 <sup>c</sup>	69,9 ± 8,6 <sup>b</sup>	50,4 ± 12,1 <sup>b</sup>	83,1 ± 31,8 <sup>c</sup>	192,2 ± 42,8 <sup>a</sup>	72,0 ± 6,3 <sup>a</sup>	54,3 ± 5,5 <sup>a</sup>	86,0 ± 19,4 <sup>b</sup>
3	178 ± 54,1 <sup>b,c</sup>	69,7 ± 6,6 <sup>b</sup>	50,1 ± 12,7 <sup>b</sup>	75,7 ± 19,3 <sup>b,c</sup>	173,6 ± 22 <sup>a</sup>	70,1 ± 4,4 <sup>a</sup>	55,2 ± 4,8 <sup>a</sup>	73,5 ± 16,5 <sup>a</sup>
4	222 ± 52,1 <sup>b,c,d</sup>	75,9 ± 7,0 <sup>b</sup>	48,4 ± 3,9 <sup>b</sup>	93 ± 26,6 <sup>b,c,d</sup>	163,7 ± 68,1 <sup>a</sup>	71,4 ± 14,4 <sup>a</sup>	47,7 ± 6,9 <sup>b</sup>	70,6 ± 25,0 <sup>a</sup>
5	206 ± 95,8 <sup>d</sup>	73,1 ± 12,1 <sup>b</sup>	50,8 ± 0,2 <sup>b</sup>	107 ± 36,6 <sup>d</sup>	215,1 ± 57,6 <sup>a</sup>	75,3 ± 9,5 <sup>a</sup>	47,8 ± 2,0 <sup>b</sup>	103,4 ± 36,1 <sup>b</sup>

Tipo: Clasificación por grado de madurez. Los superíndices: *a, b, c, d* representan grupos homogéneos de muestras con las mismas propiedades y similitud en el parámetros

En Nueva Esperanza, al aumentar el grado de madurez, no existen diferencias estadísticas, en el peso y el diámetro, lo que indica que al alcanzar su madurez fisiológica no aumenta de tamaño; existen diferencias estadísticas en el contenido de cáscara en el grado de madurez 2 y 3. En Los Deseos, en los mismos parámetros, si existen diferencias al avanzar el estado de madurez que pueden deberse a la alta variación del lote.

El contenido de jugo no presenta diferencia significativas en los tres primeros grados de madurez y es superior al exigido por la industria (50%), pero disminuye en los grado de madurez 4 y 5, reflejando una evolución negativa de madurez como si fuera una etapa de senescencia, por lo que se recomienda usar la naranja hasta el estado de madurez 3, ya que después de éste se disminuye el rendimiento de la producción de jugo.

En ambas localidades, el jugo de las naranjas cumple con los requisitos específicos exigidos por la NTC 4086 y puede ser consumida en fresco, desde el grado de madurez uno contrario a lo establecido por la norma que sugiere que las mejores características organolépticas para el mercado en fresco y procesado es a partir del grado de madurez 3 (Tabla 2.4).

**Tabla 2.4.** Parámetros de calidad del jugo e índice de madurez asociados a frutos de naranja x var. Valencia en dos cultivares del Cesar

Tipo	Los Deseos				Nueva Esperanza			
	SST (°Brix)	pH	Acidez (% ácido cítrico)	Índice madurez (°Brix/ácido)	SST (°Brix)	pH	Acidez (%)	Índice madurez (°Brix/ácido)
0	9,1 ± 1,1 <sup>a</sup>	3,2 ± 0,1 <sup>b</sup>	0,9 ± 0,5 <sup>b</sup>	10,1 <sup>a</sup>				
1	10,4 ± 0,7 <sup>b</sup>	3,8 ± 0,5 <sup>c</sup>	0,7 ± 0,2 <sup>b</sup>	14,3 <sup>b</sup>	10,0 ± 0,7 <sup>a</sup>	4,1 ± 0,4 <sup>a</sup>	0,58 ± 0,3 <sup>a</sup>	19,5 ± 8,6
2	10,9 ± 1,2 <sup>c</sup>	4,0 ± 0,5 <sup>cd</sup>	0,6 ± 0,1 <sup>b</sup>	19,4 <sup>c</sup>	10,1 ± 0,8 <sup>a</sup>	4,0 ± 0,2 <sup>a</sup>	0,55 ± 0,1 <sup>a</sup>	20,2 ± 5,9
3	10,7 ± 1,3 <sup>b,c</sup>	4,0 ± 0,4 <sup>cd</sup>	0,6 ± 0,2 <sup>b</sup>	19,1 <sup>b,c</sup>	10,7 ± 0,6 <sup>ab</sup>	4,0 ± 0,1 <sup>a</sup>	0,51 ± 0,1 <sup>b</sup>	20,6 ± 3,5
4	12,0 ± 1,8 <sup>c</sup>	4,0 ± 0,4 <sup>d</sup>	0,5 ± 0,02 <sup>b</sup>	23,5 <sup>c</sup>	11,0 ± 0,4 <sup>c</sup>	3,7 ± 0,3 <sup>ab</sup>	0,5 ± 0,2 <sup>b</sup>	22,0 ± 2,1
5	12,5 ± 1,2 <sup>d</sup>	4,2 ± 0,2 <sup>c</sup>	0,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	23,1 <sup>d</sup>	11,0 ± 0,4 <sup>c</sup>	3,7 ± 0,1 <sup>ab</sup>	0,5 ± 0,1 <sup>b</sup>	22,4 ± 3,0

Tipo: Clasificación por grado de madurez. Los superíndices: *a, b, c, d* representan grupos homogéneos de muestras con las mismas propiedades y similitud en el parámetros

Existe similitud en los sólidos totales, para el grado de madurez 2 al 4 y diferencias altamente significativas en grado de madurez 0, 1 y 5 y son iguales o superiores a lo establecido en la NTC 4086 (10.5°Brix) a partir del grado de madurez 2, lo mismo sucede con el índice de madurez que es superior a 15 a partir del mismo grado de madurez.

En ambas localidades, la acidez, disminuye a medida que la fruta se madura; los valores son inferiores a lo exigido por la norma (0,8% ácido cítrico) a partir del grado de madurez uno en los dos lotes, esto puede deberse a la diferencia en el alto régimen térmico día/noche (36/24°C), que hace que la concentración de ácidos baje (Davies y Albrigo, 1994). Estos resultados concuerdan que en la etapa de maduración ocurren cambios físicos y químicos internos en el fruto, se nivela el crecimiento y se presenta un aumento gradual y ligero de los SST, y una disminución rápida de la acidez total (Davies y Albrigo, 1994).

El pH, aumenta muy poco a medida que incrementa el grado de madurez. El jugo de naranja de ambas localidades, cumple lo planteado por (Primo Yufera, 1982) sobre que el contenido de azúcares disueltos aumenta, mientras que el contenido en ácidos, disminuye y el pH del zumo varía aunque muy poco al avanzar la madurez.

En términos generales, en grado de madurez dos, los frutos de naranja estudiados cumplen con los criterios de calidad exigidos por la Industria (MADR, 2005b) lo que permite la manipulación y el transporte de los frutos, sin deterioro alguno hasta su destino final y ayudaría a disminuir el problema de disponibilidad de materia prima de la industria (CCI 2000) y sus características son mejores a la naranja Valencia (*Citrus sinensis Osbeck*) cultivada en Venezuela en estado de madurez 3 (Russián, 2006 y Zambrano, 2001) y a la naranja producida en diferentes zonas productoras de Cundinamarca en madurez tres, por mayor diámetro, contenido de jugo e índice de madurez y menor acidez (Ríos et al., 2007).

En la Tabla 2.5 se observa la evolución de los compuestos fenólicos totales presentes en la naranja Valenciana cultivada en “Nueva Esperanza”. Se presenta una ligera disminución cuando la fruta evoluciona hacia la madurez. Se observa similitud a lo encontrado por Yuan-Chuen et al. (2007) que reporta  $37,3 \pm 1,53$  mg de ácido gálico.g<sup>-1</sup> en base seca.

**Tabla 2.5** Contenido de compuestos fenólicos en base seca presentes en jugo de naranja Valenciana. Cultivar Nueva Esperanza. Año 2010

Tipo	Compuestos fenólicos, mg ácido gálico.g <sup>-1</sup>	Carotenoides, µg caroteno.g <sup>-1</sup>
1	35,1 ± 0,7 <sup>a</sup>	79,7 ± 0,4 <sup>a</sup>
2	33,8 ± 4,0 <sup>b</sup>	79,8 ± 0,4 <sup>a</sup>
3	35,5 ± 1,3 <sup>a</sup>	80,0 ± 0,8 <sup>a</sup>

Tipo: Clasificación por grado de madurez. Los superíndices: a, b, c, d representan grupos homogéneos de muestras con las mismas propiedades y similitud en el parámetros

El contenido total de carotenoides en el jugo de naranja se mantiene estable en todos los estados de madurez con valores entre 79,2 y 80,8  $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ , muy similar a lo reportado en la literatura de  $80,0 \pm 2,0 \mu\text{g caroteno}\cdot\text{g}^{-1}$  en base seca (Yuan-Chuen et al., 2007).

**Cultivares de mango:** Los frutos de mango Vallenato muestreados en la localidad de La Mina presentan diámetros ecuatoriales entre 6,30 y 6,70 cm que decrece con el grado de madurez y el peso entre 0,29 y 0,30 kg. La pulpa fluctuó entre 56,3 y 66,4 % p/p, por debajo de lo establecido por la norma NTC 5139, que sugiere 74% y puede clasificarse como calibre 12; con un exocarpio entre 59,5 y 63,7 g y semilla entre 31,8 y 41,2 g. Los frutos de mango Vallenato muestreados en la localidad La Estancia presentan diámetros ecuatoriales entre 5,2 y 6,9 y decrece con el grado de madurez y el peso entre 0,17 y 0,31 kg. La pulpa fluctuó 58,5 y 68,2%, por debajo de lo establecido por la norma que sugiere 74% y puede clasificarse como como calibre 12 (Tabla 2.4); con un exocarpio entre 40,5 y 64,7 g y semilla entre 14,9 y 28,3 g

**Tabla 2.6** Parámetros de calidad asociados a frutos de mango x var. Vallenato en dos cultivares del Cesar

Ti po	La Mina					La Estancia				
	Peso, g	Diámetro, Cm	Pulpa, g	Exocarpio, g	Semilla, g	Peso, g	Diámetro, Cm	Pulpa, g	Exocarpio, g	Semilla, g
0	293,8 ± 49,4 <sup>a</sup>	6,7 ± 0,7 <sup>a</sup>	177,9 ± 34,2 <sup>a</sup>	60,0 ± 12,2 <sup>a</sup>	31,8 ± 9,4 <sup>a</sup>	305,6 ± 71,1 <sup>a</sup>	6,9 ± 0,8 <sup>a</sup>	191,0 ± 45,9 <sup>a</sup>	64,7 ± 15,5 <sup>a</sup>	28,3 ± 7,7 <sup>a</sup>
1	296,5 ± 51,5 <sup>a</sup>	6,5 ± 0,8 <sup>b</sup>	176,2 ± 39,6 <sup>a</sup>	59,5 ± 12,1 <sup>a</sup>	33,2 ± 7,4 <sup>b</sup>	286,7 ± 85,6 <sup>b</sup>	6,6 ± 1,0 <sup>b</sup>	175,0 ± 55,8 <sup>b</sup>	59,3 ± 15,5 <sup>b</sup>	27,0 ± 7,5 <sup>b</sup>
2	297,5 ± 82,1 <sup>a</sup>	6,5 ± 1,0 <sup>b</sup>	171,1 ± 71,3 <sup>b</sup>	60,3 ± 9,5 <sup>a</sup>	34,5 ± 8,8 <sup>b</sup>	166,6 ± 67,7 <sup>c</sup>	5,2 ± 1,0 <sup>c</sup>	103,3 ± 45,1 <sup>c</sup>	40,5 ± 15,3 <sup>c</sup>	14,9 ± 6,5 <sup>c</sup>
3	290,5 ± 0,0 <sup>a</sup>	6,3 ± 0,0 <sup>c</sup>	155,4 ± 0,0 <sup>c</sup>	63,7 ± 0,0 <sup>b</sup>	41,2 ± 0,0 <sup>c</sup>	-	-	-	-	-

Tipo: Clasificación por grado de madurez. Los superíndices: *a, b, c, d* representan grupos homogéneos de muestras con las mismas propiedades y similitud en el parámetros

Los sólidos solubles totales de la localidad La Mina, no presentan diferencias significativas con excepción del grado de madurez 2 y su valor está 13,3 y 13,7°Brix y es semejante a un mango Vallenato de grado de madurez tres (NTC 5139) y en La Estancia su valor está entre 9,5 y 12,1%, y se clasifica mango Vallenato de grado de madurez dos, que es el máximo grado en el cual se realiza la cosecha en este lote (Tabla 2.7). Los sólidos solubles de ambas localidades son inferiores a cultivares de mango cuyo incremento de sólidos solubles totales en mangos que se encontraban en madurez fisiológica (aún verdes) hasta mangos maduros oscilaron entre 6,9 a 19,2% en variedad ‘Araulfo’, 7,6 a 20,0% en ‘Kent’ y 6,2-18,0% en ‘Tommy Atkins’ (Araiza et al.,2005).

Los valores de pH se encuentran entre 3,6 - 4,3 y entre 3,7 – 3,9 para La Mina y La Estancia respectivamente y aumenta con el grado de madurez correspondiendo a lo establecido por la NTC 5139 desde el grado uno al cuarto grado de madurez.

La acidez titulable descende desde el grado de madurez uno a grado de madurez tres de 0,65 a 0,37 % de ácido cítrico en *la Mina* y son inferiores a La Estancia que varían entre 1,1 a 0,7. La acidez titulable descende a valores de 3,20, 0,81 y 1,88% en mangos verdes en madurez fisiológica *Araulfo*, *Kent* y *Tommy Atkins*, respectivamente, a cerca de 0,5% o más baja cuando los mangos estuvieron maduros en todos los tres cultivares (Araiza et al.,2005).



Las características del mango Vallenato de La Mina son superiores en pH, SST e inferior en acidez y *La Estancia* es similar en SST, mayor en pH y acidez; al Mango *Tommy Atkins* que presentó pH ( $3,4 \pm 0,1$ ); SST( $11,9 \pm 0,3\%$ ); acidez ( $0,9 \pm 0,0$ ) y relación azúcar/ácido ( $13,5 \pm 0,9$ ) (Siddiq et al.,2013).

Cultivares de mango variedad *Haden*, presentan relación azúcar/ácido de 6,5 - 40,2, los cuales son similares a los rangos encontrados para los cultivares en estudio (Avilán et al., 1998).

**Tabla 2.7** Parámetros de calidad de la pulpa asociados a frutos de mango x var. Vallenato en dos cultivares del Cesar

Tipo	La Mina				La Estancia			
	SST (°Brix)	pH	Acidez (% ácido)	azúcar/acido	SST (°Brix)	pH	Acidez, (% ácido)	azúcar/acido
0	13,3±1,5 <sup>a</sup>	3,6±0,2 <sup>a</sup>	0,65±0,2 <sup>a</sup>	5,5±0,8 <sup>a</sup>	10,9±1,7 <sup>a</sup>	3,7±0,2 <sup>a</sup>	1,1±0,24 <sup>a</sup>	9,9±0,9 <sup>a</sup>
1	13,7±1,6 <sup>a</sup>	3,6±0,2 <sup>a</sup>	0,66±0,2 <sup>a</sup>	5,5±0,9 <sup>a</sup>	11,1±1,7 <sup>b</sup>	3,8±0,1 <sup>a</sup>	0,9±0,17 <sup>b</sup>	12,3±0,9 <sup>b</sup>
2	12,7±2,4 <sup>b</sup>	4,0±0,4 <sup>b</sup>	0,45±0,1 <sup>b</sup>	8,9±1,0 <sup>b</sup>	11,0±1,1 <sup>b</sup>	3,9±0,2 <sup>b</sup>	0,7±0,17 <sup>c</sup>	15,7±0,6 <sup>c</sup>
3	13,5±0,0 <sup>a</sup>	4,3±0,0 <sup>bc</sup>	0,37±0,1 <sup>c</sup>	11,6±0,1 <sup>c</sup>				

Tipo: Clasificación por grado de madurez. Los superíndices: *a, b, c, d* representan grupos homogéneos de muestras con las mismas propiedades y similitud en el parámetros

En la Tabla 2.8 se presenta la evolución de los compuestos fenólicos totales presentes en el mango Vallenato La Estancia donde se presenta una ligera disminución cuando la fruta evoluciona hacia la madurez. Los resultados se encuentran dentro de los rangos contemplados para compuestos fenólicos en mango *magdalena river* colectado en las zonas productoras de Colombia (20 y 70 mg.100 g<sup>-1</sup> b.s.) (Sandoval y García, 2008) y superiores para mango Tommy Atkin's (Siddiq et al., 2013). Los carotenoides son superiores a lo obtenido por Liu et al. (2013) con mangos Tainong, Irwin, Keitt, jin Hwangy.

**Tabla 2.8** Contenido de compuestos fenólicos presentes en pulpa de mango vallenato La Estancia. Año 2010.

Grado de madurez	Compuestos fenólicos, mg.100g <sup>-1</sup>	Carotenoides, µg.g <sup>-1</sup>
0	30,26 ± 7,6 <sup>a</sup>	29 ± 0,5 <sup>a</sup>
1	23,38 ± 1,4 <sup>b</sup>	32 ± 0,8 <sup>b</sup>
2	24,87 ± 0,1 <sup>b</sup>	64 ± 0,3 <sup>c</sup>

Por disponer de mayor pulpa para un posterior proceso industrial, por la cercanía a la ciudad de Valledupar y por ser el cultivar La Estancia, un cultivo comercial con mejores controles en las variables productivas (manejo de malezas, fertilización), se decidió continuar la investigación con mangos del cultivar La Estancia.

## 2.4 CONCLUSIONES

Para la naranja, el contenido de azúcares, el índice de madurez y el pH aumenta a medida que aumentó la maduración del fruto y la acidez disminuye a medida que la fruta se madura y aumenta

el pH. En mango Vallenato, el contenido de azúcar y el pH aumenta con la madurez, la acidez disminuye pero la relación azúcar:ácido aumenta, siendo mayor que otros mangos comerciales.

El porcentaje de semilla es mayor en La Mina y el porcentaje de pulpa es ligeramente superior en La Estancia. El cultivar de La Estancia es menos dulce (aunque cumple la norma), ya que el SST es superior en un 20% en La Mina y por ende la acidez es mayor en La Estancia. El porcentaje de pulpa es inferior al exigido por la norma en ambos cultivares de mango.

La naranja Valencia y el mango Vallenato, se puede cosechar a partir de estado de madurez dos, ya que a partir de allí, cumple con los estándares de calidad exigidos por la industria y para consumo en fresco.

## 2.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Acuerdo de competitividad de la cadena productiva de los cítricos.** Colección documentos IICA, serie competitividad No.19. Corporación Colombia internacional, CCI. Secretaría técnica. Bogotá, dic. 19 de 2000.

**Alvarado, J.** Situación actual y perspectivas de la cadena Productiva del Mango en Colombia. Asohofrucol. 2012.

**Araiza, E.; Osuna, T.; Siller, J.; Contreras, L. y Sánchez, E.** Postharvest quality and shelf-life of mango cultivars grown at Sinaloa, Mexico. *Acta Hort.* 682: 1275-1279. 2005.

**Aust, O.; Sies, H.; Stahl, W. y Polidori, M. C.** Analysis of lipophilic antioxidants in human serum and tissues: Tocopherols and carotenoids. *Journal of Chromatography A*, 936, 83–93. 2001.

**Avilán, L.; Rodríguez, M. y Ruiz, J.** Variedades. El cultivo del manguero en Venezuela. Fondo Nacional de Investigaciones Agropecuarias. Editorial FONAIAP. Maracay, Venezuela. p.185.196. 1998.

**Barry, G. H.; Castle, W.S. y Davies, F.S.** Variability in juice quality of Valencia Sweet orange and sample size estimation for juice quality experiments. *Journal of the American Society for Horticultural Science.*128: 803-808. 2003.

**Cambell, K.** The Vallenato Mango. University of Florida, IFAS, Homestead, FL 33031. *Proc. Fla. State. Hort. Soc.* 110:145-146. 1997.

**Davies, F.S. y Albrigo, L.G.** Cítricos. Ed. Acribia. Zaragoza. España. 1994.

**Durán, R.; Flórez, M.T. y Villa, A. L** Evolución de los parámetros de calidad de naranja valencia producida en el municipio de Chimichagua, Cesar – Colombia, 18(1):68-74- Junio 2013.

**Encuesta Nacional Agropecuaria (ENA).** Departamento Administrativo Nacional de Estadística. 2011.

FAO – Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación. Frutos Cítricos Frescos y Elaborados. Estadísticas Anuales. New York-USA 46 p. 2012

**García, J.; Sandoval, A.; Forero, F.; Floriano, J.; Bernal, J.; Vasquez, L.; Salamanca, G. y Gómez, G.** Atributos de calidad del mango criollo para la agroindustria. Boletín técnico. Corpoica, C.I. Nataima, Tolima.2009.

**Geeta, R. y S. Kalidhar.** Biological Activities of Citrus Sinensis Varieties - A Review. *Agricultural Reviews* 31(4): 267-278. 2010

- Guardiola, J.L.** Cuajado y crecimiento del fruto. *Levante Agrícola* N°321: 229-242.1992.
- Guzmán, C.; Alcalde, S.; Mosqueda, R. y Martínez, A.** Contenido y extracción de algunos nutrimentos por el fruto de mango cv. manila. *Agronomía Tropical* 46(4):431-446.1996
- Harborne, J. B.; y Williams, C. A.** Advances in flavonoid research since 1992. *Phytochemistry*, 55, 481–504. 2000.
- Huete, M.** Guía para el cultivo de mango (*Mangifera indica L.*) en Honduras. FHIAFIDE, 1ª. Edición, La Lima, Cortés, Honduras, C.A. 2008
- Khan, E., X. Fu, J. Wang, Q. Fan, X. Huang, G. Zhang, J. Shi y J. Liu..** Regeneration and characterization of plants derived from leaf in vitro culture of two sweet orange (*Citrus sinensis* (L.) Osbeck) cultivars. *Scientia Horticulturae* 120(1): 70-76. 2008
- Lee, H. y Castle, W.S.** Seasonal changes of carotenoid pigments and color in Hamlin, Early gold, and Budd Blood orange juices. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 49: 877-882, 2001.
- Liu, F.; Fu, S.; Chen, F.; Liao, Xi; Hu, X. y Wu, J.** Physico-chemical and antioxidant properties of four mango (*Mangifera indica L.*) cultivars in China. *Food Chemistry*. 138: 396–405. 2013.
- Li-ying, N. y Ji-hong, W.** Physicochemical Characteristics of Orange Juice Samples From Seven Cultivars. *Agricultural Sciences in China*. 7(1): 41-47. 2008.
- Martínez-Valverde, I.; Periago, M.J. y Ríos, G.** Significado nutricional de los compuestos fenólicos de la dieta. *Archivos Latinoamericanos de Nutrición* 50(1):5-18. 2000.
- Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, MADR.** Agroindustria y competitividad. Bogotá. 299-302. 2005b.
- Molina, E.** Fertilización y nutrición de naranja en Costa Rica. Congreso Nacional de suelos. 1999.
- Opazo, J. D. y Razeto, B.** Efecto de diferentes fertilizantes potásicos en el contenido foliar de nutrientes, producción y calidad de fruta en naranjo cv. Valencia. *Agricultura Técnica* 6, 1(4):470 – 478. Octubre-diciembre. 2001.
- Orduz, J.** Estudios ecofisiológicos y caracterización morfológica y molecular de la mandarina Arrayana (*Citrus reticulata* Blanco) en el piedemonte llanero de Colombia. Tesis doctoral. Facultad de Agronomía. Universidad Nacional de Colombia. Bogotá. Colombia. 130 p. 2007.
- Orduz, J. y A. Gutiérrez.** Influencia del tipo de suelo y relieve sobre el volumen de copa en la naranja Valencia en seis fincas del piedemonte del Casanare. pp. 47-52. En: Jaramillo-Salazar (ed.). Evaluación de la citricultura del departamento del Casanare y recomendaciones para su mejoramiento productivo. Villavicencio, Colombia. 2008
- Orduz, J., S. Castiblanco, C. Calderón y H. Velásquez.** Potencial de rendimiento y calidad de 13 variedades e híbridos comerciales de cítricos en condiciones del Piedemonte Llanero de Colombia. *Revista Colombiana de Ciencias Hortícolas* 5(2): 171- 185. 2011.
- Plan de desarrollo “Un Cesar para todos”.** Departamento del Cesar. 2007-2011.
- Prado, R., W. Natale y D. Rozane.** Soil-liming effects on the development and nutritional status of the carambola tree and its fruit-yielding capacity. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 38(3): 493-511. 2007
- Primo Yufera E.** Química Agrícola. Edición 1. Ed alhambra. Madrid. 1982.
- Ríos, G.; Forero, C. y Zuluaga, L.** Zonificación y caracterización de sistemas de producción de naranja común (*Citrus Sinensis*) que utilizan criterios de BPA, en el departamento de Cundinamarca. Corpoica - Minagricultura. Disponible en [www.corpoica.org.co](http://www.corpoica.org.co). Junio 2007.
- Russián, T.** Calidad del fruto en accesiones de naranja ‘criolla’ y ‘valencia’ en el sector macanillas-curimagua estado Falcón. *Agronomía Trop.* 56(3):415-432. 2006.

- Sánchez, A.; Flores-Cotera, L.; E. Langley, Martín, R.; Maldonado, G. y Sánchez, S.** Carotenoides: estructuras, función, biosíntesis, regulación y aplicaciones. *Revista Latinoamericana de Microbiología* 41:175-191. 1999.
- Sandoval, A. y García, J.** Contenido de fenoles, carotenos y actividad antioxidante de mangos criollos colombianos. *Corpoica C.I. Nataima- Revista alimentos hoy. Cibia.*2008.
- Siddiq, M.; Sogi, D.S. y Dolan, K.D.** Antioxidant properties, total phenolics, and quality of fresh-cut 'Tommy Atkins' mangoes as affected by different pre-treatments. *Food Science and Technology.* 53: 156-162. 2013.
- Singleton VL, Rossi JA. Colorimetry of total phenolics with phosphomolybdic-phosphotungstic acid reagents. *Am J Enol Vitic.* 16: 144-158. 1965
- Soule, J. y Grierson, W.** Anatomy and physiology. En *Fresh Citrus Fruits.* Warddowsky W.F, Nagy S. y Grierson W. p.1. Van Nostrand Reinhold, Nueva York. 1986.
- Srivastava, A. y S. Singh.** Citrus Decline: Soil Fertility and Plant Nutrition. *Journal of Plant Nutrition* 32(2): 197–245. 2009.
- Stone, B.C. Rutaceae. En: Dassanyake, M.D. y F.R. Fosberg (eds.).** A Revised Handbook of the Flora of Ceylon, Vol. 5. Smithsonian Institution and the National Science Foundation. Washington DC, EE.UU. 1985.
- Suárez, G, Extracción de nutrientes por cosecha del cultivo de naranja (*Citrus sinensis*) variedad valencia en condiciones del valle del Cauca. Trabajo de grado de magister. Universidad Nacional de Colombia, 2011
- Yuan-Chuen, W.; Yueh-Chueh, Ch. y Yu-Hua, K.** Quantitation of bioactive compounds in citrus fruits cultivated in Taiwan. *Food Chemistry.* 102: 1163–1171. 2007.
- Zambrano, J.; Quintero, I.; Alvarez, R.; Hortegano, R. y Saenz, M.** Evaluación de frutos de naranjo 'valencia' provenientes de tres pisos altitudinales del estado Trujillo. *agronomía tropical* 51(1): 107-117. 2001.

### 3. CAPÍTULO 3. EXTRACCIÓN DE ACEITE ESENCIAL ASISTIDA POR MICROONDAS CON Y SIN DISOLVENTE Y POSTERIOR EXTRACCIÓN DE PECTINA POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL

#### 3.1 INTRODUCCIÓN

En el capítulo anterior, se determinó la calidad de los suelos y la evolución de la calidad de los frutos a diferentes estados de madurez, encontrándose que el porcentaje (%) de cáscara de la naranja valencia (*Citrus sinensis* L. Osbeck) de la finca “Nueva Esperanza” en Chimichagua (Cesar) es superior al 40% en todos los estados de madurez (Tabla 1.13 ) (Durán et al., 2012) y el % de cáscara de mango vallenato (*Manguifera indica*) es superior a 20% (Tabla 1.26 ). Estos residuos de los lotes seleccionados (“Nueva Esperanza” para naranja y “La Estancia” para mango) se utilizaron para determinar la cantidad y calidad del aceite esencial y pectinas a diferentes estados de madurez (Durán y Villa, 2014), para determinar la posibilidad de realizar un proceso adicional de extracción de aceite esencial.

El aceite esencial se encuentra en las cáscaras de naranja y sus principales componentes son compuestos terpénicos (en su mayoría monoterpenos y aldehídos). El componente más abundante es el limoneno, cuyo contenido varía entre 76 y 94,5 %, seguido de linalol (2-3 %) y mircenol (1-2 %), compuestos que se utilizan en las industrias de fragancia y sabor. Otros componentes del aceite esencial son carvona, un producto de la oxidación de limoneno en condiciones ácidas,  $\alpha$  - terpineol y valenceno que está presente en la cera cuticular. Algunos de los aldehídos son octanal, decanal y nonanal, cuya concentración generalmente aumenta con la maduración de la fruta. Varios estudios han reportado que el contenido de aceite esencial disminuye con la maduración de la fruta y que esta es asociada con la reabsorción del aceite en el tejido que rodea las glándulas secretoras (Telci et al., 2009 y Msaada et al., 2009).

En general, la hidro- destilación y destilación por vapor se utilizan para la extracción de aceite esencial; sin embargo, estos procesos requieren de varias horas, alto consumo de energía, calefacción convencional y agitación en agua caliente. Una forma alternativa de calefacción es el uso de la energía de microondas, ya que aumenta significativamente la velocidad de los procesos (Rueda et al., 2007) y la transferencia de energía; adicionalmente, reduce los gradientes térmicos y el número de pasos de los procesos. Una modificación reciente (Ferhat et al., 2006, 2008) del proceso de extracción del aceite esencial es la extracción por microondas sin adición de disolvente y el uso de sólo el agua eliminada *in situ* a partir del tejido; obteniéndose a partir naranja mayor rendimiento y una mejor calidad del aceite en menor tiempo de extracción, en comparación con el aceite extraído por hidroddestilación. Se reportó rendimientos de extracción de 23,0 % y 0,2 % en base seca para el aceite esencial y pectina (720 W, 10 min, 150 mL de agua), respectivamente, y un contenido de D - limoneno en el aceite esencial de 78,1 % (Rojas et al., 2009).

Las sustancias pécticas son polisacáridos de la pared celular de las plantas que consisten principalmente de ácido  $\alpha$  - galacturónico (AGA) y residuos de los ésteres metílicos. La pectina ha

sido utilizada en la industria como un agente gelificante, espesante, texturizador, emulsionante y estabilizador. La pectina actúa en la planta como un agente hidratante y como material cementoso a la red de celulosa. Se ha demostrado que la poligalacturonasa induce la solubilización de polisacáridos pécticos que ocurre cuando el fruto está maduro o blando y que siempre se asocia con una disminución en la cantidad de la forma insoluble de sustancias pécticas (Majumder et al., 2002). Para ambarella (*Spondias cytherea* Sonn) se encontró que la cantidad de pectina aumenta el 36% de verde a plena madurez (Ishak y Ismail, 2005) y disminuyó 35 % en el de fresa de verde a maduro (Alarcão -E -Silva et al., 2001).

En general, el proceso para la producción de pectina incluye la extracción de pectina a partir de la materia prima, purificación del extracto y aislamiento de la pectina a partir de este extracto (Liu et al., 2006). El rendimiento que se obtiene en la etapa de extracción depende de factores tales como temperatura y tiempo de extracción, relación sólido: disolvente, pH de la solución, tipo de solución, tamaño de la muestra, formas de agitación y calentamiento (Kim et al., 2004). El método convencional que utiliza calentamiento directo puede requerir aproximadamente dos horas para una buena extracción, causando la degradación térmica de la pectina. El tratamiento previo de la cáscara de naranja fresca por microondas puede aumentar las características del poro capilar y la capacidad de absorción del agua del material, mientras que las temperaturas altas inhiben la actividad de la pectinesterasa que puede degradar la pectina antes de su extracción. La extracción puede llevarse a cabo a alrededor de 15 minutos y por lo general es más eficaz en términos de rendimiento de pectina y la calidad del producto (Kratchanova et al., 2004).

El objetivo de este capítulo de la Tesis es presentar las mejores condiciones de extracción asistida por microondas de aceite esencial con y sin disolvente y posterior extracción de pectina por calentamiento convencional de cáscara de naranja Valencia (*Citrus sinensis* L. Osbeck) y mango Vallenato en diferentes estados de madurez, caracterizar químicamente el aceite esencial por cromatografía de gases acoplado a espectrometría de masas GC - MS y, determinar el efecto de la extracción sobre el tejido mediante microscopía electrónica de barrido.

## **3.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

### **3.2.1. Selección de materiales**

Se utilizó naranja Valencia de la cosecha de la finca "Nueva Esperanza" ubicada en Chimichagua y mango Vallenato de la finca "La Estancia" ubicada en la ciudad de Valledupar (Gobernación del Cesar, 2010). Los frutos fueron tomadas al azar de 16 árboles de un lote de una hectárea, con exclusión de la primera línea de la cosecha (Icontec, 1997). Los frutos, se colectaron en canastillas plásticas, y se lavaron en campo con agua potable para retirar la suciedad, luego se seleccionaron y clasificaron por estado de madurez, se desinfectaron con hipoclorito y se realizó el despulpado en la planta piloto del programa de Agroindustria de la Universidad Popular del Cesar (UPC) y las cáscaras se almacenaron a -20 °C. Las muestras utilizadas para la extracción de aceite esencial y de pectina fueron seleccionadas de acuerdo a su grado de madurez.

### **3.2.2. Extracción de aceite esencial**

Las muestras frescas (30 g) se cortaron en tamaños de aproximadamente 0,5 x 2 cm con un cuchillo de cocina y se ubicaron en un balón de 2,5 L de un microondas CEM Mar 5 de CEM Corporation, con sensor de temperatura de fibra óptica (2450 MHz de la frecuencia del magnetron y una potencia máxima de 1600 W) a presión atmosférica. El balón se acopló a un dispositivo de Clevenger enfriado con etanol a -5 °C y su contenido se agitó magnéticamente. Las extracciones se llevaron a cabo por triplicado, variando la potencia de microondas entre 200 y 700 W con variaciones de 100 W, con tiempos entre 5 y 30 minutos, con 150 mL de agua (con disolvente, WS) o en ausencia de disolvente (sin disolvente, NS). El aceite esencial se recogió y se secó ( $W_{deo}$ ) con sulfato de sodio anhidro, se pesó y analizó. El rendimiento de extracción de aceite esencial ( $Y_{eo}$ ) se calculó con la Ec. 2.1.

$$Y_{eo}(\%) = \left( \frac{W_{deo}}{W_{dp}} \right) * 100 \quad \text{Ec. 3.1}$$

$W_{dp}$ : peso de las cáscaras secas

### 3.2.3. Composición química del aceite esencial

El análisis del aceite esencial extraído se realizó en un cromatógrafo de gases Agilent 7890 acoplado a un espectrómetro de masas Agilent 5975, un puerto de inyección split/splitless (split 1:30) y un sistema de datos HP ChemStation. Para la separación de las mezclas se utilizó una columna capilar DB - 5MS fase estacionaria 5 % fenil - polimetilsiloxano (30 m x 0,25 mm x 0,25 m). La temperatura del horno se aumentó de 45 °C a 150 °C a 4 °C/min, luego a 200 °C a 5 °C/min, finalmente, a 10 °C.min<sup>-1</sup> hasta 230 °C. Las temperaturas de la cámara de ionización y la línea de transferencia fueron 230 y 285 °C, respectivamente. El gas portador fue helio (99,995%) a un flujo de 1,0 mL.min<sup>-1</sup>. La identificación de los compuestos se realizó por comparación de los espectros de masa de la muestra con la base de datos de la biblioteca de espectros de masas NIST05, para una probabilidad superior al 90%. La cuantificación del aceite esencial se llevó a cabo por el método de normalización de áreas, determinando el porcentaje de los compuestos como la relación entre el área del compuesto respecto a la suma de las áreas determinadas en el FID de los todos los compuestos que fueron identificados por GC - MS.

### 3.2.4. Análisis de los poros de la cáscara de naranja y mango por microscopía electrónica de barrido

Para determinar el efecto de la extracción de aceite esencial y de la pectina sobre el poro de las cáscaras, se tomaron muestras de aproximadamente 1 x 1 cm que se analizaron en un Microscopio Electrónico de Barrido Marca JEOL, modelo JSM 6490LV, con una fuente de electrones y filamento de tungsteno en un rango de trabajo entre 0,3 y 30 kV. Las muestras se liofilizaron y posteriormente se recubrieron con oro en un espesor de 120-150 Å durante 75 segundos, utilizando la técnica de pulverización catódica como un revestimiento sobre un equipo marca Denton.

### 3.2.5. Extracción de pectina

Se usaron las muestras de cáscaras de naranja después de la extracción de aceite esencial, tomando 10 g de la muestra en 100 mL de agua, para una relación de 1:10, que se calentó a 80 °C durante 10 minutos para la inactivación de las enzimas; luego, se ajustó el pH de la fase líquida a 2 con HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> y se calentó con calentamiento convencional a 80 °C, manteniendo la agitación magnética a 200 rpm durante 1 h. A continuación, la suspensión se filtró y se lavó dos veces con agua acidificada. La pectina se precipitó con una solución acuosa de etanol al 96 % en una proporción de 1:1, dejando en reposo durante 2 h; a continuación, se filtró y se lavó con etanol al 70 % y 96 %, se secó a 40 °C bajo vacío y se pesó ( $W_{ep}$ , pectina extraída). La extracción de la pectina de las cáscaras en diferentes estados de madurez se llevó a cabo por triplicado para determinar la reproducibilidad del procedimiento de extracción. El rendimiento de extracción de pectina ( $Y_p$ ) se calculó con la Ec. 2.2.

$$Y_p(\%) = \left( \frac{W_{so}}{W_{ep}} \right) * 100 \quad \text{Ec. 3.2}$$

### 3.2.6. Análisis estadístico de los resultados

El análisis se realizó mediante análisis de la varianza (ANOVA) y la media de las comparaciones por la prueba de Tukey ( $p < 0,05$ ) utilizando la versión de software estadístico Minitab 16.

## 3.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.3.1. Extracción del aceite esencial y pectina a diferentes potencias del microondas y diferentes tiempos

La potencia de microondas más adecuado para la extracción de aceite esencial de cáscara de naranja en madurez de dos fue de 600 W. La Tabla 2.1 muestra que el uso de una potencia de 200 W no extrae aceite esencial y en potencia de microondas superior a 600 W, el aceite se tornó amarillo oscuro o incluso negro, con presencia de material sólido suspendido con potencia superior a 700 W (Figura 2.1). El contenido más alto de limoneno ( $> 95\%$ ) se obtuvo a 600 W y 30 min; en estas mismas condiciones, el contenido de aceite de las muestras analizadas fue mayor (0,58 %) que los valores reportados (0,42 %) por Ferhat et al. (2006).

Tabla 3.1 Efecto de la potencia del microondas sobre el color del aceite esencial, contenido de limoneno y rendimiento de extracción de aceite esencial a 30 min de extracción

Potencia de microondas, W	Rendimiento, b.s., %	Contenido de limoneno, %	Color aceite esencial
200	0	0	-
400	0,07 ± 0,007	35,0 ± 19,0	Transparente
500	0,11 ± 0,008	64,5 ± 18,0	Transparente
600	0,58 ± 0,05	97,0 ± 1,48	Amarillo claro
700	0,68 ± 0,06	53,0 ± 0,74	Negro

b.s.: base seca



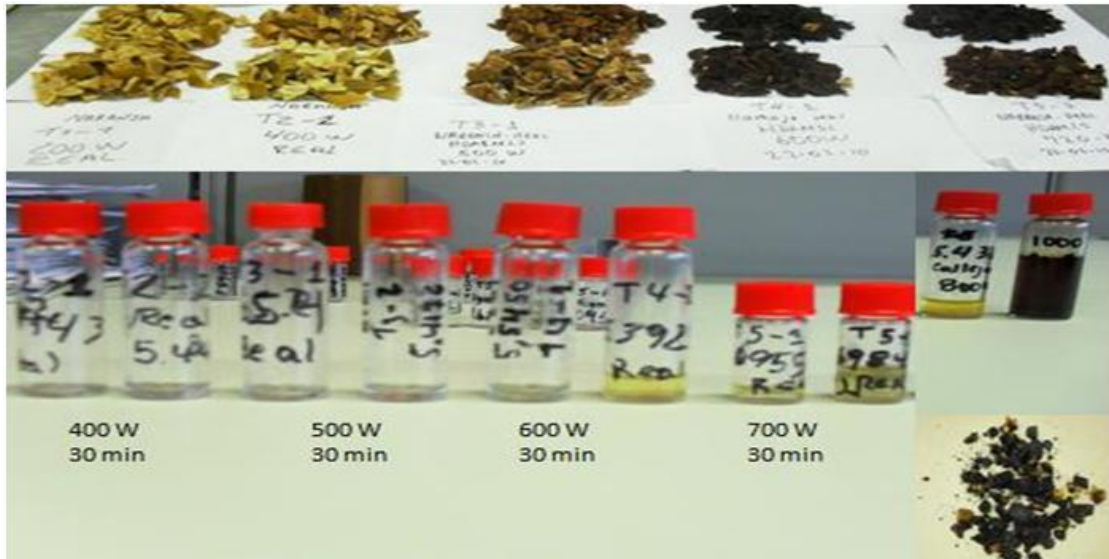


Figura 3.1 Extracción aceite esencial de naranja a diferentes potencias

El rendimiento de la extracción fue similar para WS y NS hasta 20 minutos de extracción, y difirió significativamente a los 30 minutos (Tabla 2.2). Después de 10 minutos de extracción sin disolvente, las cáscaras comenzaron a carbonizar y a los 30 minutos estaban completamente carbonizadas y negras (Figura 2.2a), resultados similares fueron reportados por Kratchanova et al., 2004, que encontró que después de 15 minutos y con una potencia de microondas mayor de 630 W, la muestra se tornó en un color oscuro. Esta situación no se observó cuando se utilizó disolvente durante la extracción de aceite esencial (b), pero el contenido de limoneno fue entre 29,5 y 30,2 %. A los 10 minutos, para el proceso de NS del contenido de limoneno fue entre 90,5 y 97,9 %, resultados similares fueron reportados por Ferhat et al., 2008. De lo anterior, se establece que las mejores condiciones para la extracción de aceite esencial, fue sin solvente, 10 min y 600 W.

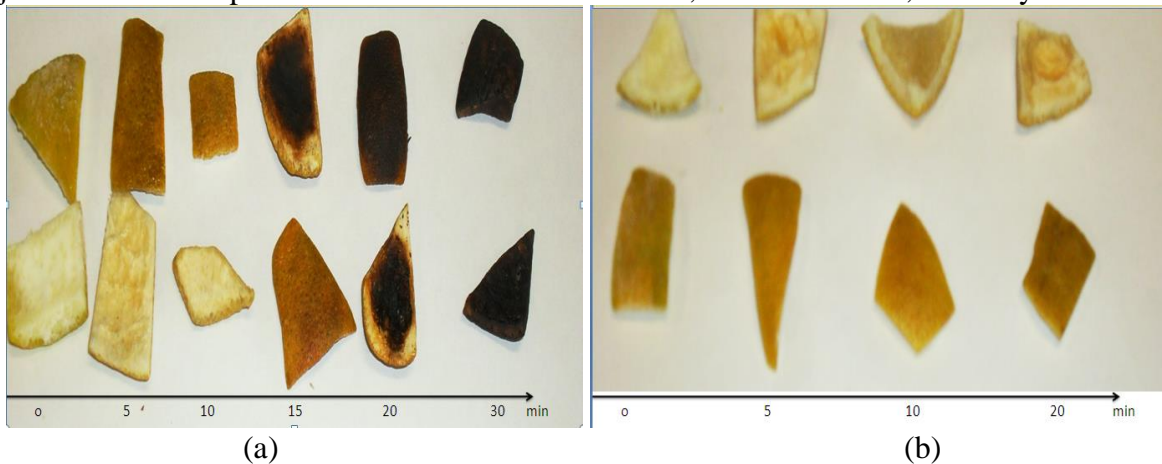


Figura 3.2 Estados de las cáscaras de naranja a diferentes tiempos de extracción de aceite esencial sin (a) y con solvente (b)

El rendimiento de la extracción de pectina de la cáscara de naranja después de la extracción de aceite esencial a 600 W, Tabla 2.2, es la más alta en 10 min de WS y NS. Sin embargo, el rendimiento de extracción de pectina fue mayor al 28,3 % por procedimiento WS, probablemente debido a que: i) la pequeña cantidad de agua de la hidrólisis del procedimiento de NS, el cual es menor que el valor reportado (14 %) por Kratchanova et al., (2004), ii) 5 min no fueron suficientes para la inactivación de las enzimas pectinolíticas como Pectinmetilesterasa que es particularmente activa (Kratchanova et al., 2004), iii) a tiempos mayores la pectina se degradó, o iv) la muestra se calcinó.

Tabla 3.2 **Efecto del tiempo de exposición al microondas a 600 W sobre el contenido de aceite esencial (% en base seca) y rendimiento de extracción de pectina de cáscaras de naranja de madurez 2 con solvente (WS) y sin solvente (NS)**

Tiempo, min	Contenido de aceite esencial, %		Rendimiento de extracción de pectina, %	
	NS	WS	NS	WS
5	0,07 ± 0,01	0,09 ± 0,02	1,2 ± 0,18	5,7 ± 0,2
10	0,11 ± 0,02	0,10 ± 0,02	7,4 ± 0,4	9,5 ± 0,3
15	0,14 ± 0,01	0,14 ± 0,03	3,8 ± 0,4	8,2 ± 0,8
20	0,16 ± 0,01	0,19 ± 0,02	3,0 ± 0,2	7,7 ± 0,3
30	0,58 ± 0,01	0,21 ± 0,01	N.C.	N.C.

N.C.: no calculada

En la Figura 2.3 se observa el comportamiento de la extracción del aceite esencial a diferentes potencias y un tiempo de 30 min en cáscaras de mango en estado de madurez uno, sin solvente (NS), donde solo se alcanza a obtener 0,015 % de aceite después de 600 W. Con solvente (WS) no se obtiene aceite o es tan escaso que no se logra separar de la mayor cantidad de agua. Lo anterior, indica que no es posible extraer aceite de estas cáscaras y que por encima de 600 W, el tejido se carboniza.

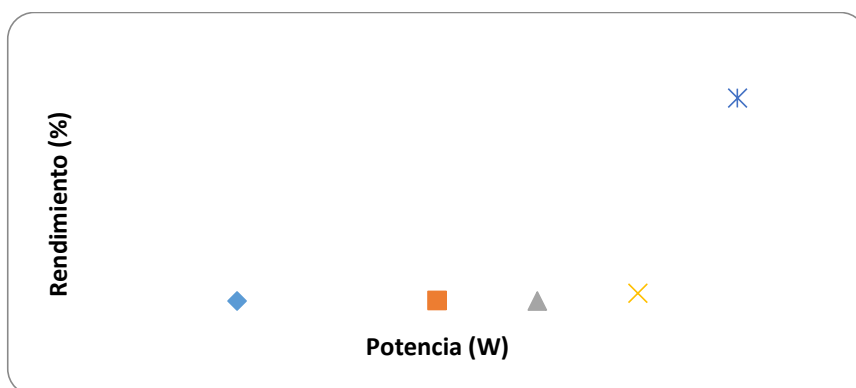


Figura 3.3 **Rendimiento de aceite en base seca vs potencia en cáscaras de mango**

### 3.3.2. Análisis de los poros de la cáscara de naranja y mango por Microscopía Electrónica de Barrido

El análisis de Microscopía Electrónica de Barrido, en la Figura 2.4(a), muestra que los poros de la cáscara de naranja fresca (muestra control) contiene algún material en su interior que disminuye después de la extracción de aceite esencial y pectina, Figura 2.4(b), con un área estadísticamente igual de  $148,4 \pm 11 \mu\text{m}^2$  y  $136,5 \pm 12 \mu\text{m}^2$ , respectivamente.

En el caso de la cáscara de mango, se presenta un poro completamente limpio, con un área del orificio de  $24,6 \pm 1,5 \mu\text{m}^2$  (Figura 2.5(a)) y  $159 \pm 10 \mu\text{m}^2$  (Figura 2.5(b)), respectivamente, indicando el agrandamiento del poro por efecto del calentamiento. El daño al tejido de la planta se incrementó con el aumento en el tiempo de la potencia del microondas, que se observó en el aumento de los espacios intracelulares, también reportado por Kratchanova et al., (2004).

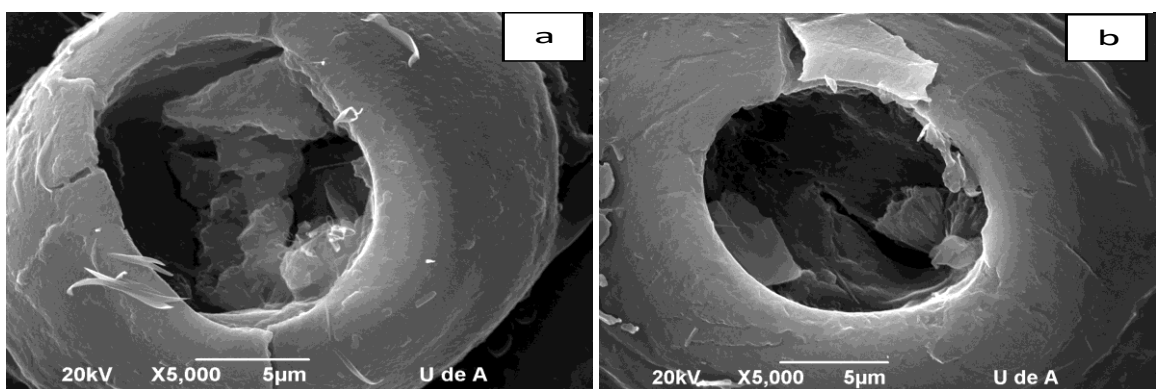


Figura 3.4 Microscopía Electrónica de Barrido de cáscara de naranja fresca (a), después de extracción de pectina (b)

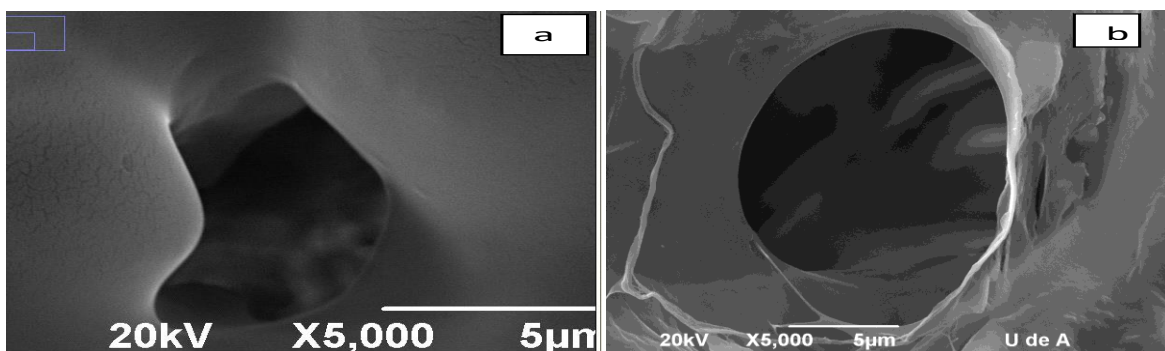


Figura 3.5 Microscopía Electrónica de Barrido de cáscara de mango fresco (a), después de extracción de pectina (b)

### 3.3.3. Efecto de la etapa de madurez de naranja en aceite esencial, el rendimiento de la extracción de pectina y la composición química del aceite

La Tabla 2.3 muestra que en las mejores condiciones de extracción (600 W y 10 min), el contenido de aceite disminuye con la etapa de madurez de la fruta, obteniendo los mejores resultados en madurez uno. En el caso de la pectina (Tabla 2.3), el mejor resultado se obtuvo con madurez dos,

lo que indica que este es un buen estado de madurez para la extracción de la pectina y que está de acuerdo a lo reportado por Kratchanova et al., (2004).

El contenido de limoneno fue similar para los diferentes grados de madurez con desviación inferior a 4 %, el contenido de  $\beta$  - mirceno disminuyó cuando aumentó la madurez y su contenido está dentro de los valores reportados en la literatura para los aceites esenciales de agrios (1,29-6,9%) (Kirbaslar et al., 2006), el contenido de sabineno, careno y  $\alpha$ -felandreno no varió con el estado de madurez del fruto y el contenido de  $\alpha$ -pineno aumentó de la madurez uno a dos y luego se mantuvo constante (Tabla 2.3). El contenido de monoterpenos en el aceite esencial extraído de la cáscara de naranja es similar a los valores reportados en la literatura (Rojas et al., 2009).

**Tabla 3.3 Efecto del estado de madurez de la naranja sobre el rendimiento del aceite esencial, la extracción de pectina y el contenido de monoterpenos**

Compuesto	Grado de madurez					
	Nueva Esperanza			Los Deseos		
	Uno	Dos	Tres	Uno	Dos	Tres
Aceite esencial, %	0,14 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,08 ± 0,01	0,14 ± 0,03	0,11 ± 0,03	0,08 ± 0,01
Pectina, %	7,2 ± 0,4	7,5 ± 0,3	5,2 ± 0,2	4,5 ± 0,2	5,8 ± 0,5	3,6 ± 0,2
Limoneno, %	95,9 ± 1,6	97,3 ± 0,3	97,5 ± 0,1	96,01±1,3	90,5 ± 5,2	99,3±3,5
$\beta$ -Mirceno, %	1,8 ± 0,1	1,04 ± 0,1	0,9 ± 0,2	1,8 ± 0,1	1,04 ± 0,1	0,9 ± 0,2
Sabineno, %	0,21 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,1	0,21 ± 0,04	0,16 ± 0,02	0,17 ± 0,1
$\alpha$ -Pineno, %	0,27 ± 0,08	0,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01	0,27 ± 0,08	0,33 ± 0,01	0,32 ± 0,01
$\alpha$ -Felandreno, %	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,05 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01
Careno, %	0,14 ± 0,04	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,01	0,14 ± 0,04	0,09 ± 0,01	0,11 ± 0,01

En el análisis realizado al aceite de cáscara de mango, se detectó solo biciclo[4.1.0] 3 hepteno, 3,7,7-trimetil, (1S) (3,7-4,6%) y D-limoneno (95,3-96,3%) en estado de madurez uno y en estado de madurez dos, no se detectó ningún compuesto. El contenido de pectina en cáscara de mango, se mantiene constante a medida que avanza la madurez del fruto, presentando valores cercanos al 19 % de pectina en base seca.

Adicionalmente, se analizó la semilla del mango, porque es parte de los residuos del proceso de aprovechamiento del mango, para determinar el contenido de aceite esencial y el contenido de pectina; no se obtuvo aceite esencial con microondas y dispositivo Clevenger y el contenido de pectina fue muy bajo, menor al 1,7 % (Tabla 2.4).

Tabla 3.4 Contenido de pectina y aceite en la semilla de mango

Grado de madurez	Peso total, g	Epicarpio, %	Nuez, %	Humedad, %	Cenizas, %	Pectina, %	Aceite, %
Estado 0	27,4-34,9	47,8-48,1	51,9-52,2	43,1-58,5	2,7-2,8	1,5	0
Estado 1	28,9-32,5	35,9-46,4	64,1-67,2	48,7-55,3	2,3-2,4	1,7	0

### 3.4. CONCLUSIONES

El contenido de aceite esencial disminuyó con el estado de madurez de la naranja. El rendimiento de la extracción de aceite esencial con disolvente (WS) fue ligeramente más alto que sin disolvente (NS), y el contenido de limoneno fue similar para todos los estados de madurez. Las mejores condiciones para la extracción de aceite esencial fueron 600 W y 10 min con y sin adición de agua. A potencia del microondas mayor a 600 W y tiempos superiores a 20 min, las cáscaras de naranja fueron carbonizadas, se obtuvo aceite esencial de color oscuro y se presentó material en suspensión. El mayor rendimiento de extracción de pectina se obtiene a partir de cáscaras de naranja en estado de madurez dos y el rendimiento fue mayor cuando se utilizó agua como solvente durante la extracción de pectina. Con las cáscaras de mango, el contenido de aceite esencial fue menor al 0,1%, por lo que no tiene interés comercial, y el contenido de pectinas después de extraído el aceite, se mantiene constante en todos los estados de madurez.

### 3.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Alarcão-E-Silva, M. L.; Leita, E.B.; Azinheira, H. G. y Leita, A. C.** The Arbutus Berry: Studies on its Color and Chemical Characteristics at Two Mature Stages. *Food Composition Analysis*. 14: 27-35. 2001.

**Durán, B. y Villa, A.L.** Microwave assisted extraction of essential oil and pectin from orange peel in different stages of maturity. *Revista Facultad de Agronomía. (LUZ)*. 31: 145-158. 2014.

**Durán, B.; Villa, A.L.; Montes de C, C. y Peláez, C.** Aceite esencial obtenido de cáscaras de naranja en diferentes estados de madurez de dos cultivos en el municipio de Chimichagua, Colombia. *Revista Alimentos Hoy*. 26: 60-71. 2012.

**Ferhat, M. A.; Meklati, B. Y.; Smadja, J. y Chemat, F.** An improved microwave Clevenger apparatus for distillation of essential oils from orange peel. *Journal Chromatography*. 1112(1-2): 121- 126. 2006.

**Ferhat, M. A.; Meklati, V.Y.; Visinoni, F.; Vian, M. y Chemat, F.** Solvent free microwave extraction of essential oils. *Chimica oggi Chemistry today*. 26: 21-23. 2008.

**Gobernación del Cesar.** Cesar en cifras, 2009-2010. [http://www.incoder.gov.co/documentos/Estrategia%20de%20Desarrollo%20Rural/Pertiles%20Territoriales/ADR%20Sur%20del%20Cesar/Otra%20Informacion/CESAR\\_EN\\_CIFRAS\\_2009.pdf](http://www.incoder.gov.co/documentos/Estrategia%20de%20Desarrollo%20Rural/Pertiles%20Territoriales/ADR%20Sur%20del%20Cesar/Otra%20Informacion/CESAR_EN_CIFRAS_2009.pdf). consultado en Nov. 2014

**Icontec. Frutas frescas. Naranja.** Especificaciones. Norma Técnica Colombiana 4086. 1997.

- Ishak, S. y Ismail, N. S.** Some physical and chemical properties of ambarella (*Spondias cytherea Sonn*) at three different stages of maturity. *Food Composition Analysis*. 18: 819 -827. 2005.
- Kim, W.C.; Lee, D.Y.; Lee, C.H. y Kim, C.W.** Optimization of narirutin extraction during washing step of the pectin production from citrus peels. *Journal of Food Engineering*. 63: 191-197. 2004.
- Kirbaslar, S.; Boz, I. y Kirbaslar, F.** Composition of Turkish lemon and grape fruit peel oils. *Journal Essential Oil Resources*. 18: 525-543. 2006.
- Kratchanova, M.; Pavlova, E. y Panchev, Y.** The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin. *Carbohydrate Polymer*. 56: 181 - 185. 2004.
- Liu, Y.; Shi, J. y Langrish. T.A.G.** Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chemical Engineering Journal*. 120: 203–209. 2006.
- Majumder, K. y Mazumdar, B.C.** Changes of pectic substances in developing fruits of cape-gooseberry (*Physalis peruviana* L.) in relation to the enzyme activity and evolution of ethylene. *Scientia Horticulturae*. 96: 91-101. 2002.
- Msaada, K.; Taarit, M.B.; Hosni, K.; Hammami, M. y Marzouk, B.** Regional and maturational effects on essential oils yields and composition of coriander (*Coriandrum sativum* L.) fruits. *Scientia Horticulturae*. 122: 116–124.2009.
- Rojas, J. P.; Perea, A. y Stashenko, E.** Obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de subproductos de jugos cítricos. *Vitae*. 6: 110 - 115. 2009.
- Rueda, Y.; Mancilla, L.L. y Parada, Y.** Estudio del aceite esencial de la cáscara de la naranja dulce (*Citrus sinensis*, variedad valenciana) cultivada en Labateca, Norte de Santander, Colombia. *Bistua*. 5(1): 3 – 8. 2007.
- Telci, I.; Demirtas, I. y Sahin. A.** Variation in plant properties and essential oil composition of sweet fennel (*Foeniculum vulgare* Mill.) fruits during stages of maturity. *Industrial Crops and Products*. 30:126–130.2009.



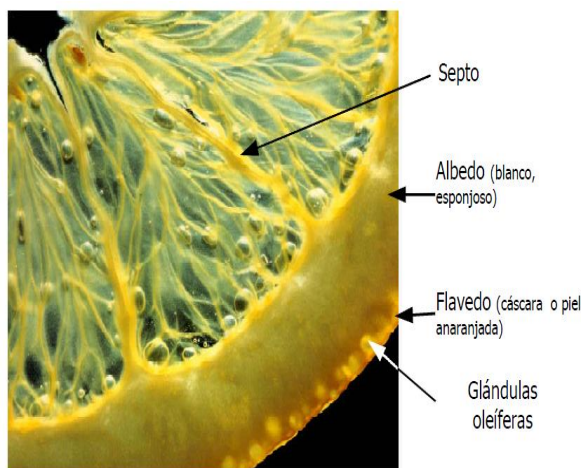
## 4. CAPÍTULO 4. OPTIMIZACIÓN DE EXTRACCIÓN DE PECTINAS POR CALENTAMIENTO CONVENCIONAL Y MICROONDAS Y SU CARACTERIZACIÓN MACROMOLECULAR

### 4.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan, mediante la metodología de superficie de respuesta, las relaciones entre las variables (pH con diferentes ácidos, tiempo, temperatura y potencia) a una relación sólido : líquido de 1:10 sobre el rendimiento y el grado de esterificación de pectinas obtenidas por calentamiento convencional y microondas. Se identifican las condiciones óptimas para la extracción de pectinas de cáscaras de mango Vallenato y naranja Valencia dulce, proveniente de las fincas del departamento del Cesar establecidas en el capítulo 1 y su efecto sobre la estructura macromolecular de la pectina extraída.

#### 4.1.1. Componentes del fruto de la naranja.

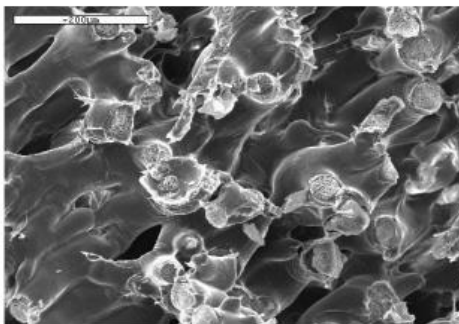
El fruto de la naranja está compuesto (Figura 4.1) por el jugo (40-55%), líquido contenido en el interior de las bolsas pequeñas (células), que se encuentran a su vez en el interior de segmentos. En el jugo están presentes compuestos aromáticos volátiles que brindan una gran parte del sabor y el gusto que lo caracterizan.



**Figura 4.1** Partes del fruto de la naranja

La pulpa (20-30 %) se localiza en las paredes de bolsa de células. La película interior blanca se encuentra en las paredes de segmento más interior; el albedo (15-30%) o capa esponjosa blanca, con una red de células parenquimatosas con numerosos espacios de aire, ricas en pectinas, firmemente adherida a la pared exterior del segmento y espesor (0,16 a 1,43 cm), rico en glucósidos, flavononas, principios amargos, y enzimas pécticas (Figura 4.2). Las células

parenquimáticas están poco especializadas, y su forma puede ser muy variable (más o menos isodiamétricas y facetadas, casi poliédricas o alargadas, lobuladas, entre otras).



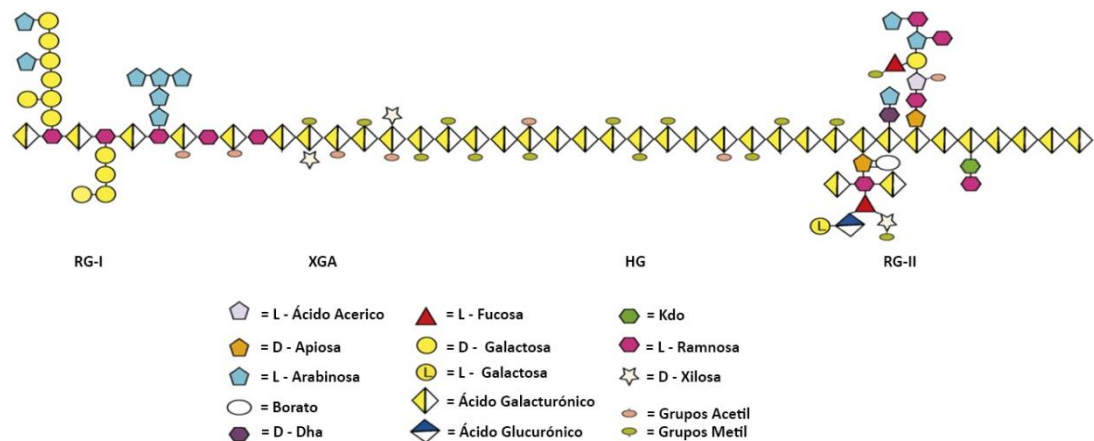
**Figura 4.2** Microfotografía electrónica de barrido del albedo de un fruto de naranjo dulce

---

Con el incremento del tamaño celular y la ampliación de los espacios intercelulares en el mesocarpo más interno comienza en el pericarpo la diferenciación entre flavedo y albedo, regiones que pueden separarse claramente solo a partir de 90 días después de formados hasta los 118 días después de formado. El flavedo (8-10%) está formado por el exocarpo uniestratificado con capa de células poligonales compactas dispuestas inmediatamente por debajo de la epidermis, teñidas fuertemente de verde (carotenoides), y por glándulas oleíferas en diversos grados de desarrollo, que contienen aceites esenciales con aromas y sabores. Por su parte, el albedo ocupa la mayor proporción del mesocarpo y presenta parénquima esponjoso con espacios celulares muy amplios (Laskowski et al., 2006). Adicionalmente contiene las semillas (0-4%) que son segmentos situados al interior del fruto, no siempre presentes, y varían ampliamente de acuerdo a la variedad, área y condiciones de cultivo.

La protopectina es una pectina compleja de alto peso molecular insoluble; junto con la celulosa y hemicelulosa forma la columna de la pared celular y, cuando se trata con ácidos diluidos, da pectina soluble (hay escasos datos sobre la estructura de la protopectina). La definición de la pectina es casi tan problemática como la de “hemicelulosa”. Para el fabricante de alimentos (o consumidor) la pectina es un polisacárido natural de la fruta, que se utiliza, debido a su capacidad de formar gel en presencia de altas concentraciones de azúcar. Las pectinas comercialmente importantes se originan en las paredes celulares primarias tipo I de algunas frutas (cítricos y manzanas), y en la lamela media entre las células de todos los tipos.





**Figura 4.3** Representación esquemática de la estructura básica de la pectina (Mohnen, 2008).

La pectina describe una familia de oligosacáridos y polisacáridos que tienen comportamiento común, pero son extremadamente diversos en su estructura fina y pueden ser extremadamente heterogéneo entre plantas, entre tejidos y aun dentro de una pared celular sencilla (Ridley et al., 2001). Se estima que están compuestas de al menos 17 clases de monosacáridos de los cuales el ácido galacturónico (GalA) es el más abundante seguido por D-Galactosa y L-Arabinosa; a pesar de esto, la estructura fina de polisacáridos pécticos y pectinas complejas, no están claramente definidas ni totalmente conocidos (Vincken et al., 2003).

#### 4.1.2 Estructura de la pectina.

Su estructura está básicamente constituida por cuatro tipos de polímeros (Beda, 2011) (Figura 4.3):

-El Homogalacturano (HG), polímero helicoidal de ácido galacturónico, que no contiene ramificaciones o cadenas laterales (región lisa), aunque el ácido galacturónico presenta algunos sustituyentes no glucídicos tales como metanol, ácido acético, ácidos fenólicos, y en algunas muestras comerciales, grupos amido (Ridley et al., 2001; Voragen et al., 2001); esta región es el principal elemento estructural de las pectinas de la pared celular, representando aproximadamente 55–70% de la cantidad total de pectina (Voragen et al., 2009; Wolf et al., 2009), con un grado de polimerización entre 70-100 y abarca más del 80% de los residuos de Gala pectina. Las condiciones de extracción y el tipo de planta, puede influenciar en la cantidad de pectina homogalacturona y el grado de polimerización que se ven reflejadas en las propiedades gelificantes de las pectinas (Yapo, 2009a; Yapo, 2009b).

- El rhamnogalacturonano I (RG-I), polisacáridos generalmente altamente ramificados teniendo una columna de disacáridos repetidos de(1→2)- $\alpha$ -L-ramnosil-(1→4)- $\alpha$ -D-ácido galactosilurónico (2- $\alpha$ -L-Rhap-(1-4)- $\alpha$ -D-GalpA-1), parcialmente sustituido, en O-4 y/o posiciones O-3 de residuos  $\alpha$ -L-Rhap, con residuos glicosil neutros sencillos y anillos poliméricos de diferentes tipos, (1,5)- $\alpha$ -L-arabinano, (1,4)- $\beta$ -D-galactanosa, arabinogalactanos-I (AG-I), arabinogalactanos-II (AG-II), y posiblemente galacto-arabinanos (Obro et al., 2004) (Yapo et al., 2007). La composición de residuos glicosilados de RGI depende de la fuente de la pectina y del método de extracción (Deng et al., 2006) (Penfield et al., 2001) y no hay pruebas convincentes que los residuos de GalA son metil esterificados, aunque ella puede ocurrir en RG-I de cáscaras cítricas (Deng et al., 2006). El contenido de RG-I en pectinas extraídas generalmente varía de 5 a 48% (Wolf et al., 2009) (Deng et al., 2006), indicando que son menores en comparación con HG lineal, sin embargo, RG-I parece ser el elemento estructural dominante de algunas fracciones pécticas (Nakamura et al., 2001). RG-I puede estar compuesto entre 100 y 200 repeticiones de  $\rightarrow$ 2- $\alpha$ -L-Rhap-(1,4)- $\alpha$ -D-GalpA-1 $\rightarrow$ , pero en el caso de las cítricas está entre 15–40 (Nakamura et al., 2001). La caracterización estructural de RG-I no es posible hasta el momento, dado que ningún método de extracción puede solubilizarlos desde la pared celular sin causar ningún tipo de degradación, por lo que aún queda mucho por conocer sobre estos polisacáridos altamente complejos y diversificados (Yapo, 2007).

- El rhamnogalacturonano II (RG-II) es un polímero de bajo peso molecular y su estructura es extremadamente compleja, con una cadena de 7 a 12 residuos de ácido galacturónico con uniones  $\alpha$ -(1→4) ramificada en cuatro sitios diferentes con oligosacáridos que se caracterizan por presentar, residuos de ramnosa, galactosa, fucosa y arabinosa, tales como  $\alpha$ -L-Araf y  $\beta$ -D-Galp,  $\alpha$ -1,5 - unido L-arabinano con 2 - y 3-uniones arabinosa o arabinano ramificado,  $\beta$ -1,4-union D-galactanos (Nakamura et al., 2001),  $\beta$ -1,4-unido D-galactanos con 3-unido L-arabinosa o arabinano ramificado, y  $\beta$ -1,3-unido D-galactano con  $\beta$ -6-unido galactana o arabinogalactano ramificado (Mohnen, 2002) (Mohnen, 2008) y azúcares inusuales tales como: 2-O-metil-fucosa, 2-O-metil-xilosa, apiosa, ácido 2-ceto-3-deoxi-D-manano-octulosónico (KDO), entre otros (Beda, 2011).

- La estructura del Xylogalacturonano (XGA) abarca un anillo interior lineal de (1→4)-unido a unidades de  $\alpha$ -D-GalpA, parcialmente sustituido en O-3 position con  $\beta$ -D-Xylp y la Xylose puede también estar unida a posición O-2 position de residuos de columnas de GalA. No se conoce ciertamente si la columna de XGA está acetil esterificada. La columna de galacturonano de XGA puede ser dañada, particularmente bajo condiciones fuertes de temperatura y tiempo. El peso molecular de XGA no es conocido con certeza, pero se considera que está entre 20 y 30 kDa, con un grado de polimerización (DP) entre 21 y 119 (Mohnen, 2008).

El tejido del albedo de fruta de naranja madura contiene 55 % polisacáridos pécticos, incluyendo homogalacturonana (HG), rhamnogalacturona I (RG I) y rhamnogalacturona II (RG II) todos con arabinogalactana (AG) Tipo I y arabinanosa. También contiene celulosa (22%) que mediante

hidrólisis ácida se convierte en glucosa, y otros polisacáridos no celulósicos (14 %), incluyendo xyloglucanos (XGs) (10 %), heteromannanosa (2 %) and heteroxilanos (2 mol%) (Prbasari et al., 2011).

Para cáscaras de naranjas con hidrólisis ácida, se encontró que la estructura macromolecular de la pectina tiene entre 81 y 117 unidades de  $\alpha$ -D-GalA y que predomina la región HG, con poco RG I y aun menor de RG II; y que el tramo HG está bien conservadas (Hellin et al., 2005) (Thibault et al., 1993), y que la RG I de la pectina de cítricos, contiene la misma cantidad de Gala y Rha con alto DE o sea con valores  $DE > 50$  propio de cítricos, manzanas y mango (Thibault et al., 1993).

La madurez del mango se caracteriza por un ablandamiento suave, el cual es debido a la depolimerización progresiva de polisacáridos pécticos y hemicelulósicos con pérdidas significativas de residuos de galactosa, arabinosa y manosa. Presenta una columna de 1,4-uniones galactano/galacturonano, el cual ocasionalmente involucra ramificaciones de residuos de galactosa, arabinosa o residuos oligoméricos 1,5- unidos arabinofuranosa través de uniones 1,3. Se ha demostrado que la solubilización de polímeros pécticos durante la maduración del mango es más extensa que frutas como el tomate y el kiwi. El rendimiento de polisacáridos en las fracciones pécticas de mango maduro fue de 16,5% con una composición de azúcares neutros de 0,3% de Rha, 1,4 de Ara, 0,1 de Xyl, 0,1% de Man, 0,5% de Gal, 3,3% de Glucosa y 18,9% de GaIAy en mango sin madurar de 31,1% con 0,4% de Rha, 2,5 de Ara, 1,4 de Xyl, 0,3% de Man, 1,4% de Gal, 36,4% de Glucosa y 12,2% de GaIA (Yashoda et al., 2005).

Análisis composicional de mango sin madurar mostraron que es rico en glucosa (64,2%), arabinosa (5,2%), xilosa (4,9%), galactosa (1,4%) y ramnosa (0,4%) indicando una ramificación de 1,4-unido a la columna glucana (Sirisakulwat et al., 2008).

El peso molecular de pectinas obtenidas de cáscaras de mango de variedades *Ceniy Springfield* fueron de 72 a 83 kDa; la composición de carbohidratos fue de ácido galacturónico (40,70%); arabinosa (2,4%); ramnosa (1,2%); xilosa (1,7%); manosa (1,3%); galactosa (14,22%) y glucosa (8,22%), respectivamente (Kratchanova, 1991).

Análisis de pectina extraída de cáscaras de mango maduro, variedades *Améliore* y *mango* obtenidas con HCl (pH 1,5) a 85°C por 1 h, mostrórhamnosa (5,7; 5,1%); arabinosa (54,3; 57,7 mg/g); xilosa (13,7; 12,9 mg.g<sup>-1</sup>), manosa (24; 24 mg.g<sup>-1</sup>), galactosa (74,5; 65,6 mg.g<sup>-1</sup>), glucosa (261,8; 204,1 mg.g<sup>-1</sup>) y ácido urónico (92,3; 104,5 mg.g<sup>-1</sup>) respectivamente, con rendimiento de pectina de 101 y 153 mg.g<sup>-1</sup> de cáscara seca, con grado de esterificación de 57-52% y peso molecular de 280-245 kDa. Las relaciones molares de GalA a Rha fue de 64,94, abarcando una muy alta proporción de región homogalacturónica (Koubala et al., 2007).

Pectinas obtenidas de cáscaras de mango de *Smith, Tommy Atkins, Haden y Bocado*, presentaron un alto grado de esterificación (77,64 – 98,73%) y metoxilación (9,81 – 26,35%), el contenido de ácido anhidrouónico (AUA) varió entre 31,71 – 75,87%, lo cual nos revela que las pectinas no presentan un alto grado de pureza. El rendimiento obtenido de las pectinas secas fue bajo (1,40 – 7,43 %) (Gamboa, 2009).

Las pectinas con valores de DE > 50% se les denomina de alto contenido de metoxilo (cítricos, manzanas, mango) con una subclasificación de lenta: 60-67%, mediana: 68-70% y rápida: 71-76% y, en caso contrario, de bajo metoxilo (papa, pera, girasol) y amidadas con al menos un éster amidado. La distribución de los metoxilos puede ser aleatoria o por bloques. Además de la esterificación con metanol, algunos grupos hidroxilos en C-2 y C-3 se encuentran acetilados. El grado de acetilación es muy bajo en pectinas de manzanas o cítricos (3-4%) pero alta en remolacha azucarera o papa (14-20%). En las pectinas de alto éster, las zonas de unión son formadas por el entrecruzamiento de homogalacturonas a través de enlaces de hidrógeno y la interacción hidrofóbica entre grupos metoxilos, que son promovidos por alta concentración de azúcar y bajo pH. En la pectina de bajo éster las zonas de unión son formados por entrecruzamientos del calcio con grupos carboxilos libres (Willats et al., 2006).

El grado de esterificación o porcentaje de esterificación es el porcentaje de grupos carboxílicos unidos que se encuentran esterificados con metanol sobre el total del contenido de unido en la pectina y el grado de metoxilación o porcentaje de metoxilos es la relación de grupos ácidos galacturónicos metoxilados a totales en el entendido que el ácido galacturónico solo está parcialmente esterificado. Las anteriores definiciones designan la misma situación, aunque al referirse al grado de esterificación, generalmente se da la cifra basada en el contenido de metoxilo sobre el máximo teórico de 16,32% o bien sobre el máximo de 14 (no existe ácido pectínico con todos los carboxilos esterificados). Todos los intentos por aislar el ácido pectínico han fracasado, este debería contener 16,3 de metoxilo y en la práctica el máximo contenido obtenido es de 14%. El % de metoxilos se refiere al contenido de metoxilo (CH<sub>3</sub>O) por peso de pectina dada (McCready et al., 1952). El grado de esterificación o de metoxilación permite estimar el comportamiento de una pectina en cuanto a su velocidad de dispersión en soluciones acuosas, tiempo de gelificación y su capacidad para formar geles normales o de bajo contenido de sólidos.

#### **4.1.3 Producción de pectinas.**

La demanda mundial de pectina es superior a 30.000 toneladas anuales y crece aproximadamente un 4–5% por año (Yeoh et al., 2008). La pectina es usada en la industria alimenticia como espesante, texturizante, emulsificante, estabilizante y agente gelificante y otras aplicaciones como sustitutos de grasa, aderezos para ensaladas, helados y productos cárnicos emulsionados (Liu et al., 2006). Adicionalmente, Behall et al., 1986, consideran a la pectina como una clase de fibra dietaria

porque baja los niveles de colesterol en la sangre y las fracciones de colesterol de baja densidad sin afectar el colesterol lipoproteínico de alta densidad o triglicéridos, los cuales son buenos para la salud humana. Lui et al., 2007 y 2003, manifiestan que es reciente el uso de geles de pectinas en la liberación controlada de medicamentos.

Clasicamente, la producción industrial de pectinas incluye la extracción del material crudo, purificación del extracto líquido y aislamiento de la pectina del extracto líquido. La temperatura alta involucrada en el pretratamiento con microondas puede inhibir la actividad enzimática, principalmente la pectinesterasa que puede degradar la pectina antes de la extracción (Kratchanova et al., 2004). No obstante, todos los métodos de extracción causan algún tipo de degradación en la pectina. El método convencional de calentamiento directo es de aproximadamente dos horas para una buena extracción lo que causa degradación térmica (El-Nawawi et al., 1995). En cambio la extracción con calentamiento por microondas no toma más de 15 minutos (Fishman et al., 2000), siendo generalmente más efectivos en términos de rendimiento de pectina, calidad del producto y menos costos al incrementar las características de capilaridad en el poro y la capacidad de absorción de agua del tejido vegetal (Kratchanova et al., 2004). En medios ácidos sufren desmetoxilación o desesterificación y después la hidrólisis de los enlaces glicósidos que rompen la cadena y causan depolimerización. A bajas temperaturas prevalece la saponificación pero el aumento de la temperatura produce depolimerización (Flores, 1976).

La pectina en la cáscara de las frutas, es una molécula de anillos largos los cuales son desesterificados y degradados (reducción de la longitud de los anillos) por calor, acidez, alcalinidad y acción enzimática. La calidad (habilidad de gelificación) de un producto pectico es controlado por la longitud de la molécula (peso molecular) extraída del fruto y las condiciones de extracción y esta a su vez depende de la calidad y concentración de pectina en la cáscara fresca debido a las condiciones agroecológicas del cultivo, la variedad y el tipo de fruta. Muchas de las pectinas en cáscaras fresca son insolubles en agua fría y son solubles al calentar o acidificar, pero esos agentes también degradan la pectina, por lo cual se debe optimizar las variables que permitan un mayor rendimiento de extracción y la calidad deseada, controlando la temperatura, el tipo y concentración del ácido, relación sólido:solvente (Minkov et al., 1996), tiempos de extracción, tamaño de la muestra, agitación y formas de calentamiento (Kim et al., 2004 y Levigne et al., 2002).

Para optimizar variables se ha usado la metodología de superficie de respuesta que tiene la ventaja de investigación simultanea de efectos individuales e interactivos de factores del proceso sobre la respuesta usando un pequeño número de experimentos (Maran, et al., 2013) (Wang et al., 2007) (Canteri-Schemin et al., 2005) (Masmoudi et al., 2008) (Rovaris et al., 2008). Esta metodología ubica los datos experimentales en un modelo de un polinomio de segundo orden y los coeficientes de regresión obtenidos. En el análisis de varianza, la significancia de cada coeficiente se determina usando el F-test y p-value de la confianza establecida. La variable correspondiente será más

significativa si el valor absoluto F llega a ser alto y el p-valor se hace más pequeño (Atkinson y Donev, 1992).

Para la extracción de pectina de diferentes materias primas extraídas con HCl y calentamiento convencional, se proponen temperatura entre 75 y 95 °C, pH entre 1,0 y 3,0 y tiempos de extracción de 30 a 90 minutos (Vásquez et al., 2008) (Levigne et al., 2002). Aravantinos-zafiris et al. (1992) reportaron la influencia de la temperatura, tiempo de extracción y pH sobre las "unidades de gelificación" en pectina de naranja a pH 1,2, 1,6 y 2,0 y temperaturas de 75, 85, y 95 °C a 20, 40 y 60 minutos. Con cáscaras de naranja (*Citrus reticulata*) y metodología de superficie de respuesta, se optimizó a pH (1, 1,5 y 2), potencia (160, 320 y 480 W), tiempo de irradiación (60, 120 y 180 s) y relación solvente: líquido (10, 20 y 30), obteniendo los mejores resultados con potencia de microonda de 422 W, tiempo de irradiación de 169 s, pH de 14 y relación sólido : líquido de 1:16,9 g.mL<sup>-1</sup>, con un rendimiento máximo de 19,19 ± 0,07%. (Thirugnanasambandham et al., 2014) (Maran et al., 2013a) con frutos de pithaya (dragon fruit) y diseño de Box Behnken, se optimizó la extracción de pectina a potencia (150, 350 y 550 W), temperatura (35, 45, 55°C), tiempo (5, 10, 15 min) y relación sólido:líquido (10, 20 y 30) encontrando como óptimo 400 W, 45°C, 20 min y relación sólido:líquido de 24 (Thirugnanasambandham et al., 2014).

En la Tabla 4.1 y Tabla 4.2 se presenta los datos reportados por diferentes autores, incluido el del presente documento, sobre diferentes métodos de extracción para varias fuentes de pectinas; sin embargo, es muy poca la información pertinente sobre optimización de la extracción de pectina a partir de cáscaras de naranja y mango y mucho menos de las cáscaras de naranja Valencia y mango Vallenato producida en Colombia.

**Tabla 4.1** Extracción de pectina por diferentes métodos de extracción de cáscaras de cítricos y otras especies

Especie	Autor	Variables	Ácido	Tipo de calentamiento	Variable dependiente	Observaciones
Cáscara fresca	Kratchanov et al., 1996	Potencia y tiempo	HCl	Microonda	Rendimiento: 8,4%	Entre 180 y 240% mayor que el calentamiento convencional
Albedo de naranja	Fishman et al., 2000	147°C; pH 2,0, relación muestra: solvente; 1-5 y 1-25; tres	HCl	Microonda	Rendimiento: 20,2%	

tiempos de 3 min

Albedo de naranja	Fishman et al., 2003	188,7 kPa; 95–100 °C, pH 2,0; relación 1;25; tiempos de 3 min	HCl	Inyección de vapor	Rendimiento: 16,9%	
Cáscara de naranja	Kratchanova et al., 2004	5,10 y 15 min a 450,630 y 900 W	HCl	Microondas	Rendimiento: 18%	Óptimo: 10 min y 630 W
Pectin cítrica y remolacha	Mesbahi et al., 2005	pH:1 – 1,5 80 -90°C 1–4 horas	HCl	Tradicional	Rendimiento	Máximo rendimiento 22,4% a 90°C, 4 h a pH= 1
Flavedo y albedo de cáscara de naranja	Liu et al., 2006	150 °C - pH 2,0	HCl	Microonda con presión	Rendimiento: 2,2%	Relación óptima 1:12,5, 15 min
Cáscara de naranja	Yeoh et al., 2008	Agua. Etanol. EDTA pH 4,7,9	1,3, 6 h 5,10,15 min	Soxlet y microonda	Rendimiento: 21%	Óptimo: 15 min y pH de 1,5 para microondas
Limon	Masmoudi et al., 2008	35,7°C, hasta 84,3 pH= 2,74 - 3,46 0,68 - 4,32h	Cítrico	Convencional	Rendimiento	El rendimiento aumenta cuando incrementa la T y/o decrece el pH
Cáscaras de naranja	Durán et al., 2011a	30, 75, 120 min, pH (1,5, 2, 2,5) y 80, 85 y 90 °C.	HCl, HNO <sub>3</sub> , C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	Convencional	Rendimiento	Rrendimiento óptimo para HCl, 14,78 % (120 min, 90 °C, pH 1,67 y D.E 66,3%) para HNO <sub>3</sub> y 56,34 % (120 min, 90 °C, pH 1,5 y D.E 37,97%) para C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> .
Cáscara de naranja	Maran et al., 2013b	1-2 pH 60-180 s Relación sólido líquido 10-30 160-480 W	Sulfúrico	Microondas	Rendimiento: 18%	La pectina incrementa con aumento de potencia, tiempo, pH y relación sólido-líquido. El óptimo fue 422 W, 169 s, pH 1,4 y 1:16,9 g/mL.

Orujo de melocoton	Pagán y Ibarz, 1999	40, 60, 80°C, pH:1,20 - 2,53; 10-80 min.	Cítrico	convencional	Rendimiento	A temperaturas altas, el rendimiento es mayor a tiempo y pH constante. Cuando el pH se incrementa a temperatura y tiempo constante, el rendimiento decrece.
Stored peach	Pagán et al., 2001	40, 60, 80°C; pH:1,20 – 2,53; 10-80 min.	Cítrico	convencional	Rendimiento y D.E	Temperatura incrementa y el pH decrece, el rendimiento se incrementa.
Remolacha de azúcar fresca	Levigne et al., 2002	pH: 1-3 75-95°C 30-90 min	HCl y nítrico	convencional	Rendimiento y D.E.	El tipo de ácido no tiene efecto significativo. El rendimiento se incrementa cuando decrece el pH.
Pulpa de manzana	Canteri-Schemin et al., 2005.	97°C 10, 39,3, 110, 180,7, 210 min. [Ácido]=0,05, 1,5, 5, 8,5, 9,9 g.100 mL <sup>-1</sup>	Cítrico, nítrico, fosfórico, málico.	Convencional	Rendimiento, tamaño de partícula	El óptimo 6,2 g/100 mL y tiempo de 153 min y DE = 68,84%. El ácido nítrico presenta rendimientos altos pero alta variación. El ácido cítrico tuvo el más alto valor
Pulpa de remolacha de azúcar	Yapo et al., 2007	pH: 1,5-2,0 80-90°C 1-4 h	Ácido sulfúrico	Convencional	Rendimiento	Rendimiento: 4,1% - 16,2%. Óptimo pH 1,5, 4 h, a 90° C. Rendimiento incrementa si decrece el pH y aumenta el tiempo.
Pulpa de manzana	Fertonani et al., 2009	[HNO <sub>3</sub> ]: 8, 35, 100,165,192 mM 2,7, 5, 10, 15, 17,3 97°C	Nítrico	Convencional	Rendimiento y D.E.	La extracción y calidad está directamente relacionada a la concentración del ácido, a la T y el tiempo.



Cáscara de banano (Musa AAA)	Emaga et al., 2008	pH: 1,5 -2,0 80 - 90° C 1- 4 h	Sulfúrico	Convencional	Rendimiento	Bajos pH afectan negativamente el contenido de ácido galacturónico pero incrementa el rendimiento de la pectina.
Cáscara fruta de passion	Seixas et al., 2014	3-9 min 356,627 W pH=2	Ácido acético, tartárico y nítrico	Microondas	Rendimiento=13%	La pectina tiene (50–64,5%) de esterificación. Rendimientos del 30% con ácido tartárico pero baja masa molecular y DE (50%).
Pulpa de manzana	Wang et al., 2007	10,6 - , 17,4 min pH: 1,22-1.78 Potencia: 320- 580 W Sólido/líquido: 0,0333 0,0571	HCl	Microonda	Rendimiento: 18%	La variable que más influye es el pH seguido de potencia al cuadrado, interacción pH y relación sólido: líquido.
Cáscara fruta de passion	Rovaris et al., 2008	97°C Concentración ácido: 0,086, 0,5, 1,5, 2,5, 2,914% w/v 17,58, 30, 60, 90, 102,42 min	Cítrico	Convencional	D.E.	Concentraciones bajas de ácido cítrico incrementa el grado de esterificación de la pectina. Solo el coeficiente cuadrático del tiempo no fue significativo.
Cáscara de vaina de cacao	Vriesmanna et al., 2011	pH=1,2,3 50,75,100 °C, 30, 60, 90 min	Nítrico	Convencional	Rendimiento y ácido galacturónico	El rendimiento se incrementa con aumento de pH y T. pH bajo mejora el rendimiento pero reduce AGA y viceversa. Tiempo óptimo 30 min.

Cáscara fruta dragón	Thirugnana sambandha m et al., 2014	Potencia:150, 350 y 550 W; 35,45,55°C 5, 10,15 min Relación sólido:líquido 10, 20 y 30	Sulfúrico	Microondas	Rendimiento: 7,5%	Se obtuvo nivel aceptable de extracción, confirmando que es posible extraerla por microondas.
----------------------	-------------------------------------	---	-----------	------------	-------------------	---

Sudhakar y Maini (1999), con cáscaras de mango *topapuri*, con diferentes soluciones extractantes, pH y tiempo, encontraron que el mejor rendimiento (16%) se obtiene usando HCl 0,05 N, relación cáscara:extractante 1:2, 100°C, pH 1,79 y 1 h. Con cáscaras de mango, variedad *KaewChuk*, *Kiew Sawoei* y *Nam Dokmai* almacenadas a -22°C, pH de 1,5 y 2,0 con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2 N, 90°C y 2,5 h obtuvieron rendimientos entre 25-42 % (b.s.) y grados de esterificación entre 60 y 74% (Sirisakulwat et al., 2008). Rehman et al., 2004 trabajando a diferentes pH (1,5, 2,5 y 3,5); temperatura (60, 70, 80 y 90 °C), diferentes ácidos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>) y tiempos (30, 60 y 120 min) encontraron el mejor resultado a pH 2,5, 80°C y 120 min, con rendimientos de 21% (b.s), ácido galacturónico de 72,8% y metoxilo de 9,77%.

Koubala et al., 2007, obtuvieron pectina de mango variedad *mango* y *améliorée*, utilizando agua acidulada con HCl (pH 1,5, 85°C, 1 h), agua destilada (75°C, 1 h) y oxalato de amonio (0,25%, pH 4,6, 85°C, 1 h) encontrando rendimientos entre 9 y 32 % en base seca, grado de metilación entre el 52 y 86%, grado de acetilación entre 1 y 8%. Pectinas extraídas de cáscaras de mango *Ceni*, con HCl (pH 1,5, 85°C, 1 h), alcanzan un rendimiento de 24,5% (b.s.), ácido galacturónico de 660 mg.g<sup>-1</sup> y grado de metilación de 76% (Kratchanova et al., 1991).

Berardini et al. (2005) con cáscaras de mango *Tommy Atkins* almacenadas a -20°C extrajeron pectinas a pH 1,5 con ácido sulfúrico, 90°C y 2,5 horas, obteniendo un rendimiento de 17,6% (b.s) y con mango pomace usando ácido cítrico a pH 2,3, relación 1:35 sólido líquido, en autoclave por 10 y 20 min a 121°C (2 atm) se obtienen rendimientos de 28,0 ± 4,11 y 39,05 ± 4,11 (Contreras-esquivel et al., 2006).

**Tabla 4.2** Extracción de pectina por diferentes métodos de extracción de cáscaras de mango de diferentes variedades.

Variedad	Extracción convencional	pH	Tiempo y temperatura	Rendimiento b.s., %	Ácido galacturónico %	D.E. %	Autor
Totapuri	HCl 0,05%	1,74	1 h, 100°C	15,75	63,99%	76,48%	Sudhakar y Maini, 1999
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> 1,5%	2,26	1 h, 100°C	8,5	NR	NR	

	HNO <sub>3</sub> 0,15%	1,55	1 h, 100°C	13,5	NR	NR	
Ceni	HCl	1,5	85°C - 120 min	24,5		NR	
	HCl	1,5	85°C - 120 min	22,3	40-70	NR	Kratchanova et al., 1991
Springfield	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5	80°C – 120 min	21,0±0,5	72,8	NR	
	HCl	2,5	80°C – 120min	13,45±0,7	NR	NR	
NR	HNO <sub>3</sub>	2,5	80°C – 120 min	15,1±1±0,5	NR	NR	Rehman et al., 2004
		2,3	Autoclave 10 min at 121°C, 2 atm	28±4,1	NR	NR	
Pomace	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ,	2,3	Autoclave 20 min at 121°C, 2atm	39,0±0,6	NR	NR	Contreras-esquivel et al, 2006
Améliorée Mango	HCl	1,5	85°C – 1 h	10,1	68,6±0,8	60±1	Koubala et al., 2007
		1,5		15,3	70,9±0,9	56±1	
KaewChuk	HCl	1,5	90°C -2,5 h	41,7 ±0,5	35,3 ±1,2	77,5 ±0,2	
	HCl	2,0	90°C -2,5 h	33,5 ±0,9	50,2 ±1,7	71,7±1,2	
KiewSawoei	HCl	1,5	90°C -2,5 h	32,7±0,5	12,8 ±0,2	74,1±1,5	
	HCl	2,0	90°C -2,5 h	24,8 ±0,9	16,5 ±0,1	60,3±0,2	Sirisakulwat et al., 2008
Nam Dokmai #4	HCl	1,5	90°C -2,5 h	16,7 ±0,1	28,8 ±0,6	74,5±0,9	
	HCl	2,0	90°C -2,5 h	17,0 ±0,2	37,8 ±0,9	68,9±0,9	
'Kaew Khiew	HCl	1,5	90°C -2,5 h	15,7 ±0,2	29,5 ±1,5	75,7±0,4	
	HCl	2,0	90°C -2,5 h	13,5 ±0,2	32,6 ±0,6	71,8±0,1	
purée	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,	1,5	90°C -2,5 h	17,6	NR	NR	Berardini et al., 2005
	HCl	1,0	120°C, 101,3 min	37,0±2,4	NR	38,6	
Vallenato (Colombia)	HNO <sub>3</sub>	1,0	90°C, 74 min	33,0±2,8	NR	61,37	Durán y Villa, 2012a
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	1,0	80°C, 120 min	100±1,5	NR	13,86	
	HCl	1,5	80°C, 103,5 min	37,5±2,1	NR	84,6	
Vallenato (Colombia)	HNO <sub>3</sub>	1,5	80°C, 90,5 min	42,7±3,2	NR	76,9	Durán y Villa, 2011
	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> ,	1,5	84,5°C, 120 min	65,3±1,5	NR	46,55	

## **4.2 MATERIALES Y MÉTODOS**

La materia prima para las extracciones de pectina se obtuvo de los suelos identificados como de mejores cualidades para la producción de naranja Valencia (finca Nueva Esperanza (coordenadas planas: N 1008903 – W1524140) y mango Vallenato (finca La Estancia (Coordenadas planas: N 1094432 – W1652041) tratado en el capítulo 1. Se tomaron muestras de 16 árboles en grado de madurez 1 para mango y en grado de madurez 2 para naranja. Las muestras se tomaron al azar de frutos de diferentes partes del árbol, siguiendo la norma NTC 756.

### **4.2.1 Preparación de la muestra.**

Los frutos por punto de muestreo, se colectaron en canastillas plásticas y se lavaron en campo con agua potable para retirar la suciedad, luego se seleccionaron y clasificaron por estado de madurez, se desinfectaron con hipoclorito. En la planta piloto del programa de Agroindustria de la Universidad Popular del Cesar (UPC) se realizó el proceso de despulpado y conservación de la cáscara. El epicarpio se lavó con abundante agua, se cortó en tamaños de 0,5 x 2 cm y se almacenó en bolsas de polietileno a  $-20 \pm 1,0^\circ \text{C}$ .

### **4.2.2 Análisis químico de cáscaras de naranja y mango.**

Se realizó en el laboratorio de consultas Industriales del Centro de Investigación para el desarrollo de la ingeniería de la Universidad Popular del Cesar (UPC). A la cáscara fresca se le determinó la humedad en estufa al vacío a  $60^\circ\text{C}$ , grasa por soxhlet con hexano como solvente, ceniza por vía seca a  $550^\circ\text{C}$ , fibra total por NTC 668 y carbohidratos por espectrofotometría (fenol-sulfúrico).

### **4.2.3 Extracción de pectina.**

A muestras de 10 g de epicarpio en base seca, cortadas en tamaños de 0,5 x 2 cm, se les agregó agua acidulada (relación en peso de 10:1), agitación magnética a 200 rpm e inactivación de enzimas a  $80^\circ\text{C}$  con plancha de calentamiento durante 10 min. El calentamiento con microondas fue con Mar 5 de CEM Corporation, con sensor de temperatura de fibra óptica (2450 MHz de la frecuencia del magnetron y una potencia máxima de 1600 W) a presión atmosférica; rampa de 6 min a 400 W para alcanzar los  $80^\circ\text{C}$ , tiempo de inactivación de enzimas de 5 min a  $80^\circ\text{C}$ . Después del calentamiento, se filtró y se lavó dos veces con agua acidulada. La pectina se precipitó con alcohol al 96 % en relación 1:1 y se dejó en reposo por 2 h; posteriormente se filtró y lavó con etanol al 70 % y luego al 96 % y se secó a  $40^\circ\text{C}$  en vacío. El porcentaje de rendimiento, % R, se calculó por la cantidad de pectina seca obtenida sobre la cantidad de muestra seca utilizada multiplicada por 100.

### **4.2.4 Diseño experimental y análisis estadístico.**

Para el calentamiento tradicional se varió el tiempo (30, 75 y 120 min), pH (1,5, 2, 2,5) en solución acuosa 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl, HNO<sub>3</sub> y C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub> y temperatura (80, 85 y 90 °C). Los niveles fueron determinados de un análisis previo de extracción con HCl a varios pH (1, 2 y 3) y los demás factores constantes. Las variables de respuesta fueron rendimiento en base seca y DE. Los experimentos se realizaron en orden aleatorio para minimizar el efecto de variabilidad en la respuesta observada debido a errores sistemáticos y el análisis de varianza (Anova) se hizo al 95% de confianza y los cálculos y gráficos se obtuvieron usando Minitab, Versión 16. El rango de las variables independientes y sus niveles se presentan en la Tabla 4.3 y fueron codificadas (-1, 0 y +1).

**Tabla 4.3** Variables y niveles del diseño experimental

Factores	Nivel 1 (-1)	Nivel 2 (0)	Nivel 3 (+1)
Tiempo de extracción, min	30	75	120
Temperatura, °C	80	85	90
pH	1,5	2,0	2,5

Para el calentamiento con microondas se utilizó un método experimental de factor único para estudiar el efecto de las variables del proceso: potencia de microondas (400, 500, 600 W), tiempo de extracción (15, 30 y 45 min), pH (1,5, 2,0, 2,5) y temperatura (80, 85, 90 °C). Se empleó un diseño experimental de superficie de respuesta de Box-Behnken cuatro factores y tres niveles (BBD) para investigar el efecto individual y la interacción de las variables del proceso sobre el rendimiento de pectina. Los datos experimentales se analizaron usando el paquete estadístico Design expert 8.0.7.1 (State-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA) incluyendo la ANOVA para obtener la interacción entre las variables del proceso y la respuesta. El rango de las variables independientes y sus niveles se presentan en la Tabla 4.4 y fueron codificadas (-1, 0 y +1) de acuerdo al método descrito por Maran et al. (2014) para cálculos estadísticos. Se presentan veintisiete experimentos con tres repeticiones en el orden central para evaluar el error puro. La relación entre la respuesta y las cuatro variables independientes se aproximó a una ecuación polinomial de segundo orden. Después de la optimización, los datos del modelo con respuesta óptima se validaron con resultados experimentales.

**Tabla 4.4** Variables y niveles del diseño experimental

Factores	Nivel 1 (-1)	Nivel 2 (0)	Nivel 3 (+1)
Tiempo de extracción, min	30	75	120
Temperatura, °C	80	85	90
pH	1,5	2,0	2,5

#### 4.2.5 Caracterización de pectinas.

Las pectinas obtenidas se caracterizaron determinando el grado de esterificación (Bochek et al., 2001), ácido galacturónico (Método colorimétrico m-hidroxidifenil), pH (potenciometría), acidez libre (valoración volumétrica), porcentaje de cenizas (AOAC, 2000), porcentaje de humedad (16.023 - A.O.A.C 1984). Para la composición de azúcares neutros y ácidos, la muestra se secó en tubo de ensayo, se agregó 20  $\mu\text{g}$  de inositol como reactivo standard; los metilglicósidos se prepararon por metanólisis en HCl (1 M) en metanol a 80°C (18 h), seguido por *N*-acetilación con piridina y anhídrido acético en metanol. Las muestras fueron entonces per-*O*-trimetilsililada por tratamiento con Tri-Sil (Pierce) a 80°C (0,5 h). El análisis fue realizado por GC/MS en Agilent 6890N GC con interface a 5975B MSD, usando una columna capilar Agilent DB-1 de sílica de 30 m  $\times$  0,25 mm ID (Merkle et al, 1994). Para análisis de uniones glicosiladas, las muestras se dejan en agitación por 2 días y fueron permetiladas. Los ácidos urónicos permetilados fueron entonces reducidos usando litio boro deuterido. El material permetilado se hidrolizó usando ácido trifluoroacético (2 M) (2 h en tubo sellado a 121°C), reducido con NaBD<sub>4</sub>, y acetilado usando anhídrido acético/ piridina. La muestra fue analizada en Agilent 6890N GC con interfaz a 5975B MSD (detector selectivo de masa en modo de ionización de impacto de electrón); la separación se realizó en columna capilar de sílica, Supelco EC-1 (30 m  $\times$  0,25 mm ID) (York et al., 1985).

Para la determinación de peso molecular, una solución de 2 mg.mL<sup>-1</sup> de la muestra, se pasó a través de un filtro spin a 0,45  $\mu\text{m}$ , seguido por inyección de 100  $\mu\text{L}$  en el HPLC. La cromatografía de tamaño de exclusión se realizó en Agilent 1100 HPLC con columna Superose 12 con eluente de 50 mM de acetato de amonio, velocidad de flujo de 0,9 mL.min<sup>-1</sup> y detector ELSD (Detector ScatteringLight Evaporativo). Las fracciones de peso molecular se determinaron a partir de tiempos de retención, el volumen de elución y el ancho y alto del pico. Estos últimos análisis se realizaron en el laboratorio del Complex Carbohydrate Research Center en la universidad de Georgia en USA.

Para el análisis infrarrojo, se utilizó un equipo Brand Thermo, Nicolet 6700 FT-IR MCT con detector de 800-4000 cm<sup>-1</sup>, usando la técnica ATR (Reflectancia Total Atenuada) con cristal de diamante. Se realizó microscopia electrónica de barrido (SEM) a la cáscara antes y después de tratada mediante un SEM JEOL, Model JSM 6490LV. Fuente de electrones con filamento de tungsteno (0,3 - 30 kV). Detector de electrón secundario, un detector de electrón backscattered y detector de rayos X para ESD. Las muestras fueron recubiertas en oro de un grosor de 120-150 Å usando un equipo Denton. El análisis elemental se desarrolló con energía dispersiva de rayos X. Estos análisis se realizaron en la Universidad de Antioquia

### 4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 4.5 se presentan los análisis químicos de la cáscara de naranja y mango, las cuales se encuentran dentro de los rangos reportados por otros autores.

**Tabla 4.5** Características químicas de las cáscaras de naranja y mango

Parámetro	Naranja Valencia		Mango Vallenato	
	Durán et al., 2011b	Moreno et al., 2006 2006	Durán y Villa, 2012b	Ajila et al., 2007
Humedad, %	72,0 ± 1,2	65 -74	77,4±0,15	66,75
Cenizas, %	3,7 ± 0,2	4,9 - 6,9	2,23±0,071	1,2-3,0
Extracto etéreo, %	0,26 ± 0,1	1,6 – 2,5	0,25 ±0,14	2,2-2,7
Carbohidratos, %	70,0± 3,5	62,7 - 75	15,6±0,4	20 – 28,2
Fibra, %	9,8 ± 0,5	13-25	N.R	N.R

N.R. no reportado

#### 4.3.1 Extracción por calentamiento convencional

En estudios preliminares para establecer el rango de optimización (no presentados), se trabajó con pH 1,0, 2,0 y 3,0 y las demás variables idénticas a la Tabla 4.3, concluyéndose que se debería ajustar la optimización a pH entre 1,5, 2,0 y 2,5 debido a que a pH 1,0 la muestra presentaba digestión ácida y a pH 3,0, la extracción era muy débil y escasa.

##### 4.3.1.1 Naranja Valencia dulce (*Citrus sinensis* Osbeck)

En la Tabla 4.6 se presentan los rendimientos experimentales (Rex), los rendimientos calculados (Rcal) y el grado de esterificación (D.E.) correspondiente al diseño experimental establecido, los factores y niveles establecidos en la Tabla 4.3, para los diferentes ácidos utilizados.

**Tabla 4.6** Rendimiento de pectinas extraída de cáscaras de naranja finca Nueva Esperanza con calentamiento convencional, hidrólisis ácida con diferentes ácidos 0,5 N

Ex	t, min	T, °C	pH	HCl			HNO <sub>3</sub>			C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>		
				Rex,%	Rcal%	DE	Rex,%	Rcal%	DE	Rex, %	Rcal	DE
1	75	80	1,5	4,2±0,3	5,42	77,8	7,4±1,8	6,47	71,3±3,3	9,0±0,8	9,76	35,4
2	30	85	1,5	5,0±0,1	4,06	80,3	5,6±2,6	5,86	70,2±1,1	10,0±1,2	9,97	28,3
3	75	90	2,5	1,2±0,4	1,18	81,4	3,9±0,1	4,52	76,5±5,3	4,7±0,4	3,23	75,4

4	120	85	1,5	3,9±0,2	3,81	72,2	3,4±3,9	3,49	61,3±1,5	17,1±1,4	15,6	45,1
5	120	90	2,0	5,0±0,8	4,08	78,6	6,2±0,5	5,54	73,9±0,5	7,0±0,8	8,05	30,8
6	75	85	2,0	5,8±0,1	5,76	78,2	6,4±1,2	6,27	63,4±9,1	6,0±1,0	3,87	32,2
7	30	85	2,5	0,3±0,2	0,39	82,1	0,5±0,2	0,44	79,2±3,0	1,4±0,3	2,42	48,6
8	75	85	2,0	5,8±0,3	5,76	78,7	5,1±1,4	6,27	75,6±1,5	3,4±0,6	3,87	42,7
9	30	80	2,0	4,0±0,3	4,92	80,8	3,8±1,3	4,46	64,3±0,9	3,3±0,5	2,45	58,2
10	75	80	2,5	3,9±0,7	2,90	81,0	3,2±0,4	2,60	69,4±6,9	2,2±0,2	1,73	45,6
11	30	90	2,0	1,5±1,0	1,44	80,1	4,0±1,1	3,14	83,1±2,7	5,5±0,7	6,45	56,6
12	75	90	1,5	3,7±0,2	4,70	69,0	3,3±0,8	3,90	80,1±2,3	16,7±1,4	17,1	44,2
13	120	85	2,5	0,5±0,4	1,44	81,7	5,9±3,3	5,64	73,8±6,2	1,6±0,2	0,63	55,4
14	120	80	2,0	3,0±1,6	3,06	79,5	4,0±1,1	4,86	75,2±0,5	5,4±0,7	4,64	44,9
15	75	85	2,0	5,7±0,4	5,76	78,8	7,3±1,9	6,27	76,9±2,0	3,5±0,3	3,87	44,0

**a. Ácido clorhídrico.** El análisis de varianza (Tabla 4.7) para ácido clorhídrico indica que la variable que influye más en el rendimiento de la pectina es el pH, seguido del tiempo y del pH en su componente cuadrático porque presenta  $p < 0,05$  y no es significativo para las demás variables. Se nota que los tratamientos con menor tiempo y mayor pH tienen los menores rendimientos.

**Tabla 4.7** Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido clorhídrico

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	valor medio cuadrado	F	$p < 0.05$
Model	47,14	9	5,24	4,80	0,0494
A-temperatura	3,,00	1	3,00	2,75	0,1581
B-tiempo	0,32	1	0,32	0,29	0,6113



C-pH	18,30	1	18,30	16,78	0,0094
A*B	5,06	1	5,06	4,64	0,0838
A*C	0,25	1	0,25	0,23	0,6523
B*C	0,42	1	0,42	0,39	0,5610
A <sup>2</sup>	1,48	1	1,48	1,36	0,2965
B <sup>2</sup>	11,42	1	11,42	10,47	0,0231
C <sup>2</sup>	9,26	1	9,26	8,49	0,0333
Residual	5,45	5	1,09		
Falta de ajuste	5,45	3	1,82	544,75	0,0018
Error puro	6,667x10 <sup>-3</sup>	2	3,333x10 <sup>-3</sup>		
Cor Total	52,60	14			

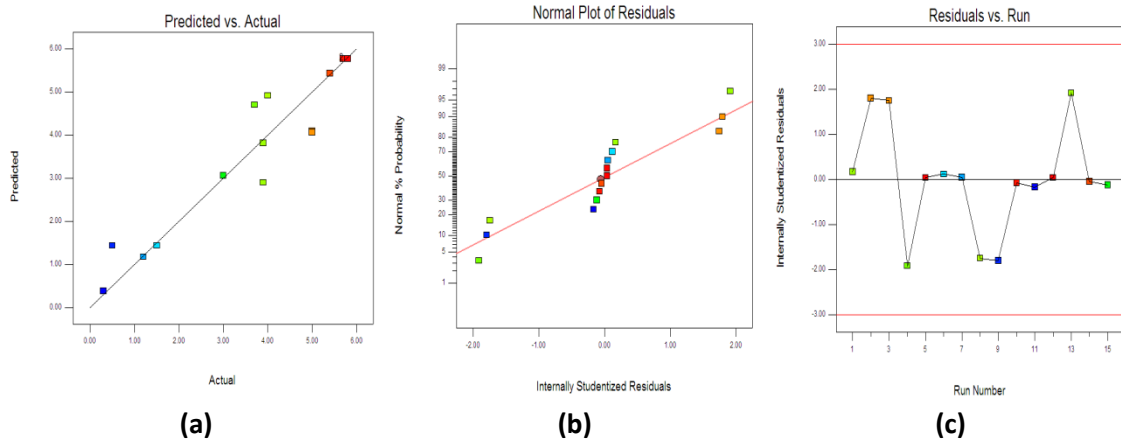
El modelo presenta un F de 4,8 implicando que el modelo es significativo. Hay únicamente un 4,94% que el modelo no sea significativo o presente algo de ruido. El valor de falta de ajuste de 544,75 con bajo p-value ( $p < 0,05$ ) indica que el modelo puede usarse para predecir las respuestas y es significativo.

El alto valor de  $R^2 = 0,896$ , muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes aunque existe un coeficiente de variación de 28,6% que muestra un medio grado de precisión y una buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 6,308 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.1) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido clorhídrico y los resultados se presentan en la Tabla 4.6 como Rcal.

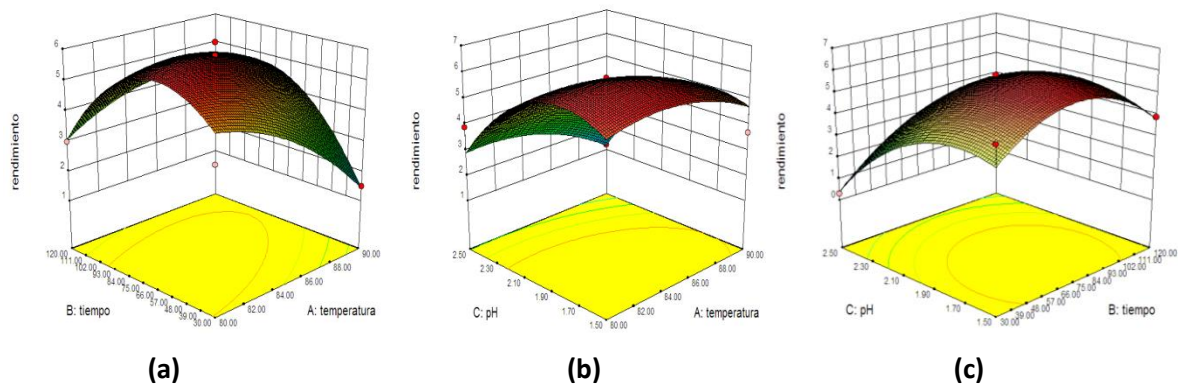
$$\text{Rendimiento} = -174,31343 + 4,00917 * T - 0,31920 * t + 29,725 * \text{pH} + 5,0E - 3 * T * t - 0,1 * T * \text{pH} + 0,014444 * t * \text{pH} - 0,025333 * T^2 - 8,68313E - 4 * t^2 - 6,33333 * \text{pH}^2$$

**Ec. 4.1**



**Figura 4.4** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento por HCl. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.4 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están cerca de los valores experimentales cercanos a la línea recta (Figura. 4.4(a)). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (Figura. 4.4(b)) no se distribuyen normalmente en la recta indicando la alta desviación de la varianza. Además se presenta la Figura. 4.4(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.5** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con HCl. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.5(a) se observa un valor máximo de rendimiento a un tiempo aproximado de 60 min que decrece hasta los 120 min, posiblemente porque el tiempo de exposición excesiva puede causar la degradación de la pectina (Xianzhe et al., 2011) y complementada por Meshabi et al. (2005), que con remolacha y ácido clorhídrico, encontró que largos tiempos de calentamiento a 90°C puede hidrolizar y degradar la pectina resultando en una pectina con bajo peso molecular. Lo mismo

sucede con la temperatura que aumenta hasta aproximadamente 86°C y decrece hasta los 90°C. Este comportamiento se ratifica en la Figura 4.5(b) donde también se observa que a pH bajos (1,5) y altos (2,5) se logra menor rendimiento y un mayor rendimiento aproximadamente a pH 2,0, estableciendo que a pH menores existe mayor posibilidad de hacer contacto con la protopectina y favorece la hidrólisis aumentando la recuperación de la pectina (El-Nawawi y Shehata, 1988) pero que al aumentar el pH la cantidad de pectina se reduce por agregación de pectina, que retrasa la liberación de pectina (Liu et al, 2006). En la figura 4.5(c), se corrobora lo dicho con respecto al tiempo y pH. Los valores óptimos se encontraron para un rendimiento de 5,86% con pH 1,56, 58,6 min, 83,27°C y D.E. de 76,7.

Con el fin de observar el comportamiento del resultado con respecto a D.E, se realizó la Anova respectiva (Tabla 4.8), donde se observa que el modelo presenta un F-value de 7,54 implicando que el modelo es significativo. Hay solamente un 1,93% que el modelo no sea significativo o presente algo de ruido. El valor del pH y temperatura\*pH es significativo (Tabla 4.8). El valor "Lack of Fit F" de 39,2 con bajo p-value ( $p < 0,05$ ) indica que el modelo puede usarse para predecir las respuestas y es significativo. El alto valor de  $R^2 = 0,9314$ , muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 2,0% que muestra un alto grado de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 9,786 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño. Es evidente que la Anova con D.E. presenta resultados más satisfactorios que los realizados con rendimiento

**Tabla 4.8** Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido clorhídrico

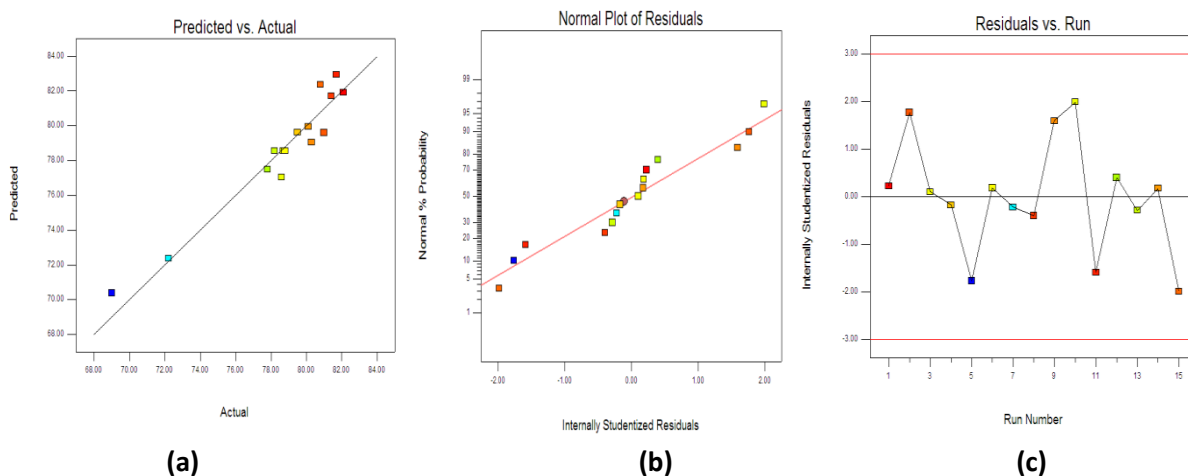
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	167,76	9	18,64	7,54	0,0193
A-temperatura	12,50	1	12,50	5,06	0,0744
B-tiempo	15,96	1	15,96	6,46	0,0518
C-pH	90,45	1	90,45	36,59	0,0018
A*B	$1 \times 10^{-2}$	1	$1,0 \times 10^{-2}$	$4,046 \times 10^{-3}$	0,9517
A*C	21,16	1	21,16	8,56	0,0328
B*C	14,82	1	14,82	6,00	0,0580
A <sup>2</sup>	0,32	1	0,32	0,13	0,7325
B <sup>2</sup>	8,08	1	8,08	3,27	0,1304
C <sup>2</sup>	3,48	1	3,48	1,41	0,2887
Residual	12,36	5	2,47		

Falta de ajuste	12,15	3	4,05	39,20	0,0250
Error puro		0,21	2	0,10	
Cor Total		180,12	14		

La Ecuación (4.2) representa el efecto en el DE de las variables de extracción con ácido clorhídrico.

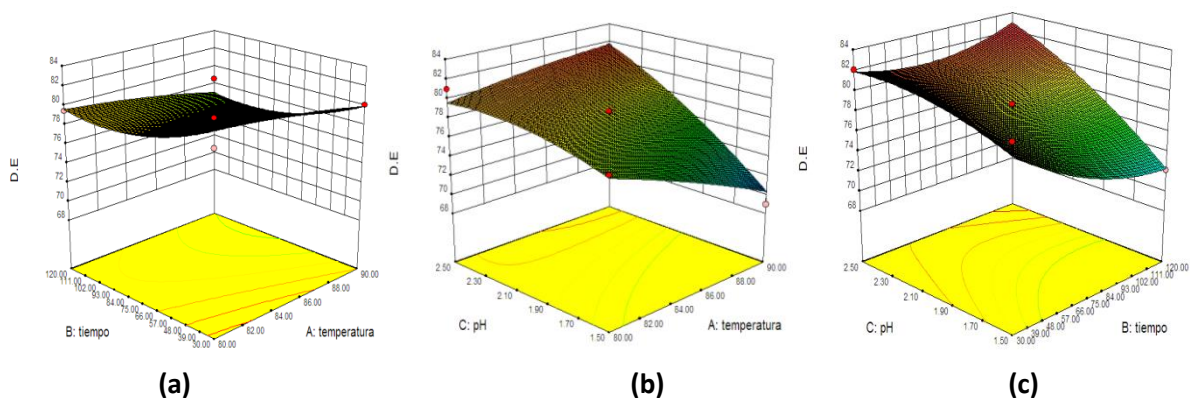
$$D. E. = 159,61713 - 0,061667 * T - 0,29318 * t - 62,35833 * pH - 2,22222E - 4 * T * t + 0,92 * T * pH + 0,085556 * t * pH - 0,011833 * T^2 + 7,30453E - 4 * t^2 - 3,88333 * pH^2$$

#### Ec. 4.2



**Figura 4.6** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con D.E. por HCl. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.6 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están cerca de los valores experimentales cercanos a la línea recta (Figura 4.6(a)). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (Figura 4.6 (b)) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza. Además se presenta la Figura 4.6(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.7** Efecto de las variables del proceso en el D.E. de la pectina extraída con HCl. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.7 se observa un valor máximo de D.E. a pH 2,5, tiempos de 30 min y temperatura de 80°C o sea donde la muestra es menos atacada por las variables disminuyendo la hidrólisis y manteniendo cadenas más largas, pero es evidente que a estas condiciones son los rendimientos más bajos. Luego se establece, que si se prioriza obtener pectinas de alta esterificación se prefieren valores bajos en las variables y si se prioriza el rendimiento (mejoría en costos/beneficios) es necesario utilizar valores óptimos pues a tiempos largos o calentamientos muy fuertes la pectina se degrada, despolimerizándose y perdiendo peso molecular (Meshabi et al, 2005). Los valores óptimos se encontraron con un rendimiento de 7,4% para pH 1,56, 46,98 min, 83,41°C y D.E de 78,37%.

**b. Ácido nítrico.** El análisis de varianza (Tabla 4.9), para ácido nítrico indica que la variable que influye más en el rendimiento de la pectina es el tiempo\*pH por que presenta  $p < 0,05$  y no es significativo para las demás variables. Se nota que los tratamientos con menor tiempo y pH mayor tienen los menores rendimientos.

**Tabla 4.9** Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido nítrico

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	$p < 0,05$
Modelo	40,7	9	4,52	3,06	0,1154
A-temperatura	0,21	1	0,21	0,14	0,7209
B-tiempo	3,92	1	3,92	2,65	0,1643
C-pH	5,28	1	5,28	3,57	0,1173
A*B	1,00	1	1,00	0,68	0,4482
A*C	5,06	1	5,06	3,43	0,1234
B*C	14,44	1	14,44	9,77	0,0261

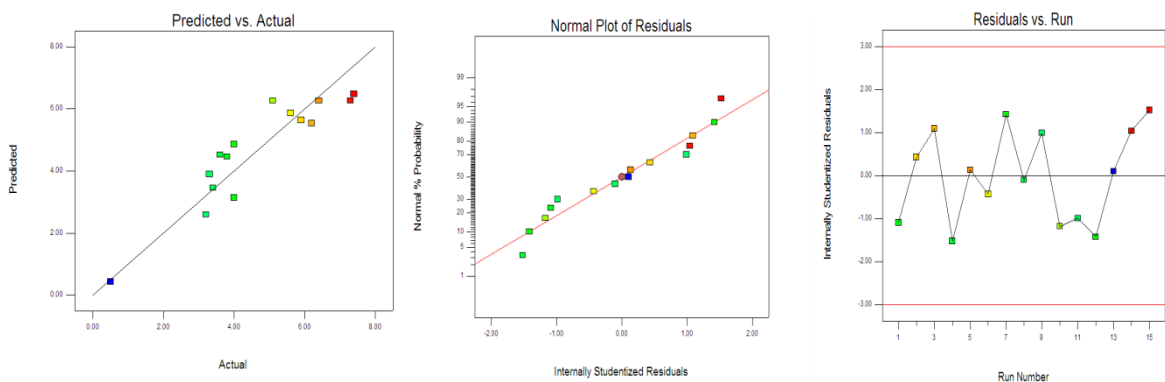
A <sup>2</sup>	1,42	1	1,42	0,96	0,3715
B <sup>2</sup>	4,85	1	4,85	3,28	0,1299
C <sup>2</sup>	5,96	1	5,96	4,04	0,1008
Residual	7,39	5	1,48		
Falta de ajuste	4,94	3	1,65	1,35	0,4530
Error puro	2,45	2	1,22		
Cor Total	48,10	14			

El modelo presenta un  $p < 3,06$  implicando que el modelo no es significativo, porque hay un 11,54% que el modelo presente algo de ruido. El valor de tiempo\* pH es significativo. El valor falta de ajuste de 1,35 con bajo p-value ( $p < 0,05$ ) indica que el modelo presenta falta de ajuste con respecto al error puro. El valor de  $R^2 = 0,8464$ , muestran una mediana correlación entre la respuesta y las variables independientes y existe un coeficiente de variación de 26,16% que muestra un medio grado de precisión y una buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 6,083 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.3) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido nítrico y los resultados se presentan en la Tabla 4.6 como Rcal.

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & -88,49120 + 3,12250 * T - 0,25735 * t - 25,875 * pH + 2,22222E - 3 * T * t \\
 & + 0,45 * T * pH + 0,084444 * t * pH - 0,024833 * T^2 - 5,65844E - 4 * t^2 \\
 & - 5,08333 * pH^2
 \end{aligned}$$

### Ec. 4.3



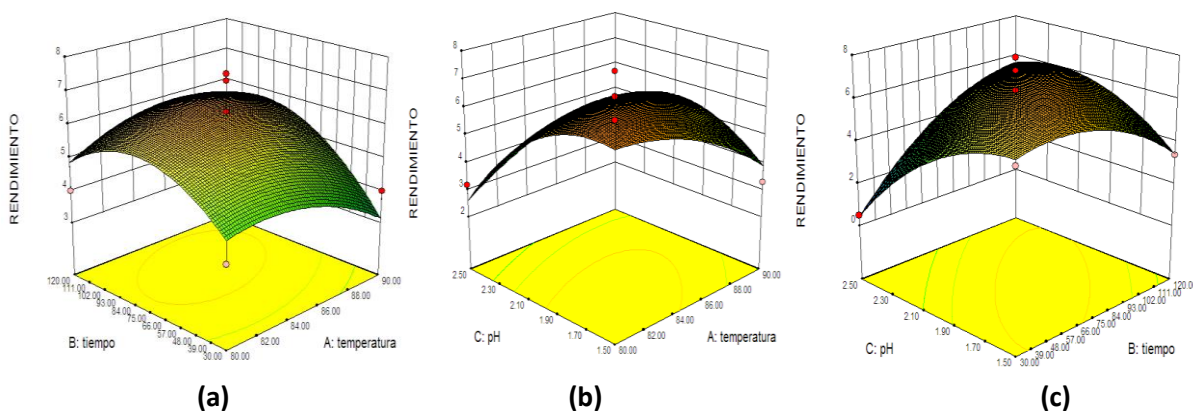
(a)

(b)

(c)

**Figura 4.8** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento por ácido nítrico. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.8 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están cerca de los valores experimentales cercanos a la línea recta (Figura 4.8(a)). El % de probabilidad normal para los residuos (Figura 4.8(b)) se distribuyen normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza. Además se presenta la Figura 4.8(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de  $(\pm 3)$ .



**Figura 4.9** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.9(a) se observa un valor máximo de rendimiento a un tiempo aproximado de 78 min que decrece hasta los 120 min, posiblemente porque el tiempo de exposición excesiva puede causar la degradación de la pectina (Xianzhe et al., 2011) y también es menor a tiempos menores de 78 min, similar a lo reportado por Pagán et al. (2001), quienes encontraron que en la extracción de pectina de manzana con ácido nítrico, a medida que el tiempo aumenta a un mismo pH y T, el rendimiento de pectina aumenta hasta un cierto punto y después disminuye. Lo mismo sucede con la temperatura que aumenta hasta aproximadamente 83°C y decrece hasta los 90°C, cuyo comportamiento se ratifica en la Figura. 4.9(b) donde también se observa que a pH bajos (1,5) y altos se logra menor rendimiento, estableciendo que a pH menores existe mayor posibilidad de hacer contacto con la protopectina y favorece la hidrólisis aumentando la recuperación de la pectina (El-Nawawi y Shehata, 1988). En la figura 4.9(c), se corrobora lo dicho con respecto al tiempo y pH. Los mejores resultados se encuentran a 84,3°C, 77,78 min y un pH de 1,74 con un rendimiento de 6,41%.

Con el fin de observar el comportamiento del resultado con respecto a D.E, se realizó la Anova respectiva (Tabla 4.10), donde se observa que el modelo presenta un F-value de 0,78 el cual no es

significativo, no hay ninguna variable significativa ( $p < 0,05$ ) y el valor de falta de ajuste de 0,75 implica que no es significativo.

**Tabla 4.10** Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido nítrico

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	329,32	9	36,59	0,78	0,6515
A-temperatura	141,96	1	141,96	3,01	0,1432
B-tiempo	18,91	1	18,91	0,40	0,5543
C-pH	32,00	1	32,00	0,68	0,4475
A*B	104,04	1	104,04	2,21	0,1975
A*C	0,72	1	0,72	0,015	0,9063
B*C	3,06	1	3,06	0,065	0,8090
A <sup>2</sup>	25,77	1	25,77	0,55	0,4930
B <sup>2</sup>	1,15	1	1,15	0,024	0,8819
C <sup>2</sup>	0,30	1	0,30	6,287E-3	0,9399
Residual	235,71	5	47,14		
Falta de ajuste	124,79	3	41,60	0,75	0,6148
Error puro	110,93	2	55,46		
Cor Total	565,03	14			

La Ecuación (4.4) representa el efecto en el DE de las variables de extracción con ácido nítrico.

$$D.E = 584,70741 - 15,08083 * T + 1,85608 * t + 20,06667 * pH - 0,022667 * T * t - 0,17 * T * pH + 0,038889 * t * pH + 0,10567 * T^2 - 2,7572E - 4 * t^2 - 1,13333 * pH^2$$

**Ec. 4.4**

Los mejores resultados se encuentran a 85°C, 75 min y un pH de 2,0 con un D.E de 71,97%, sin embargo la ecuación no es útil en este caso

**c. Ácido cítrico.** El análisis de varianza (Tabla 4.11) para ácido cítrico indica que la variable que influye más en el rendimiento de la pectina es pH y pH<sup>2</sup>, temperatura (menor que 0,05) y no es significativo para las demás variables. Se nota que los tratamientos con menor tiempo y pH mayor tienen los menores rendimientos.



**Tabla 4.11** Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido cítrico

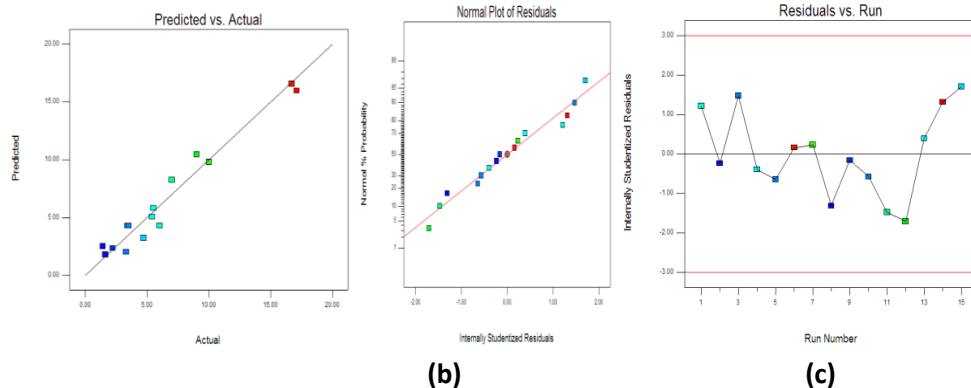
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	323,49	9	35,94	12,24	0,0066
A-temperatura	24,50	1	24,50	8,34	0,0342
B-tiempo	14,85	1	14,85	5,06	0,0744
C-pH	230,05	1	230,05	78,34	0,0003
AB	0,090	1	0,090	0,031	0,8679
A*C	6,76	1	6,76	2,30	0,1897
B*C	11,90	1	11,90	4,05	0,1002
A <sup>2</sup>	2,44	1	2,44	0,83	0,4040
B <sup>2</sup>	0,131	0,13	0,044	0,8418	
C <sup>2</sup>	34,071	34,07	11,60	0,003	
Residual	14,68	5	2,94		
Falta de ajuste	10,34	3	3,45	1,59	0,4088
Error puro	4,34	2	2,17		
Cor Total	338,18	14			

El modelo presenta un F-value de 12,14 implicando que el modelo es significativo. El valor de temperatura, pH y pH<sup>2</sup> es significativo. El valor de falta de ajuste de 1,59 con bajo p-value (p < 0,05) indica que la falta de ajuste no es significativo con respecto al error puro. El valor de R<sup>2</sup>= 0,9566, muestran una buena correlación entre la respuesta y las variables independientes y existe un coeficiente de variación de 26,55% que muestra un grado medio de precisión y una buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 10,551 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.5) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido cítrico y los resultados se presentan en la Tabla 3.6 como Rcal.

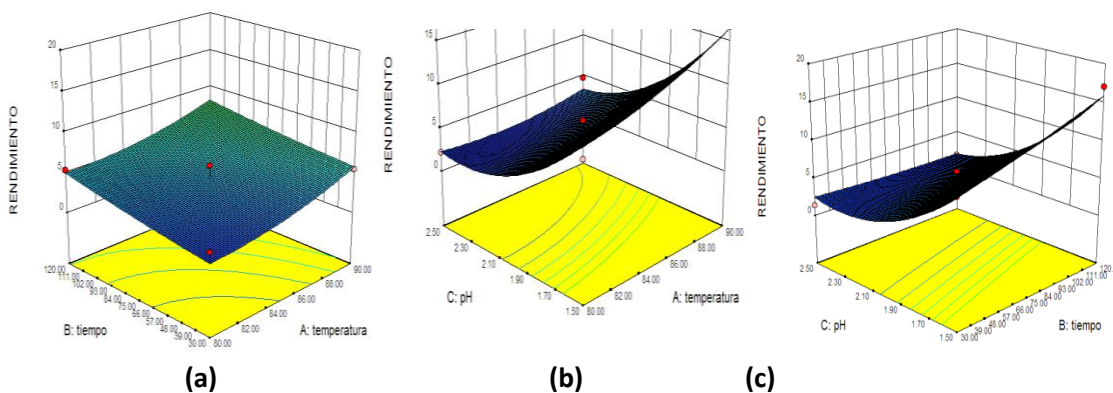
$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & 173,51250 - 4,085 * T + 0,22639 * t - 9,375 * pH - 6,66667E - 4 * T * t - 0,52 \\
 & * T * pH - 0,076667 * t * pH + 0,0325 * T^2 + 9,25926E - 5 * t^2 + 12,15 * pH^2
 \end{aligned}$$

Ec. 4.5



**Figura 4.10** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento por ácido cítrico. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.10 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están cerca de los valores experimentales cercanos a la línea recta (Fig. 4.10(a)). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (Figura 4.10(b)) se distribuyen normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza. Además se presenta la Figura 4.10(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de  $(\pm 3)$ .



**Figura 4.11** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.11(a) se observa un valor máximo de rendimiento a un tiempo aproximado de 120 min y 90°C, que se evidencian en la Figura 4.11(b) con pH bajo (1,5), coincidiendo con Rovaris et al. (2008) con cáscaras de maracuyá y ácido cítrico, quienes reportaron el pH como el factor más importante y que cuando la concentración del ácido es baja (pH alto) se incrementa el grado de esterificación de la pectina y se obtienen pectinas de bajo metoxilo. A estas condiciones se logran altos rendimientos pero bajos grados de esterificación, indicando la degradación de la pectina

(Xianzhe et al., 2011). Los mejores resultados se encuentran a 90°C, 75 min y un pH de 1,5 con un rendimiento de 16,56%.

Con el fin de observar el comportamiento del resultado con respecto a D.E, se realizó la Anova respectiva (Tabla 4.12), donde se observa que el modelo presenta un F-value de 2,07 implicando que el modelo es significativo. El valor del pH es significativo similar a Rovaris et al. (2008). El valor de falta de ajuste de 240,7 con bajo p-value ( $p < 0,05$ ) indica que el modelo puede usarse para predecir las respuestas y es significativo. El valor de  $R^2 = 0,7881$ , muestra una baja correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 22,86%. El valor de precisión adecuada de 5,814 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño. Es evidente que la anova con D.E. presenta resultados mas satisfactorios que los realizados con rendimiento

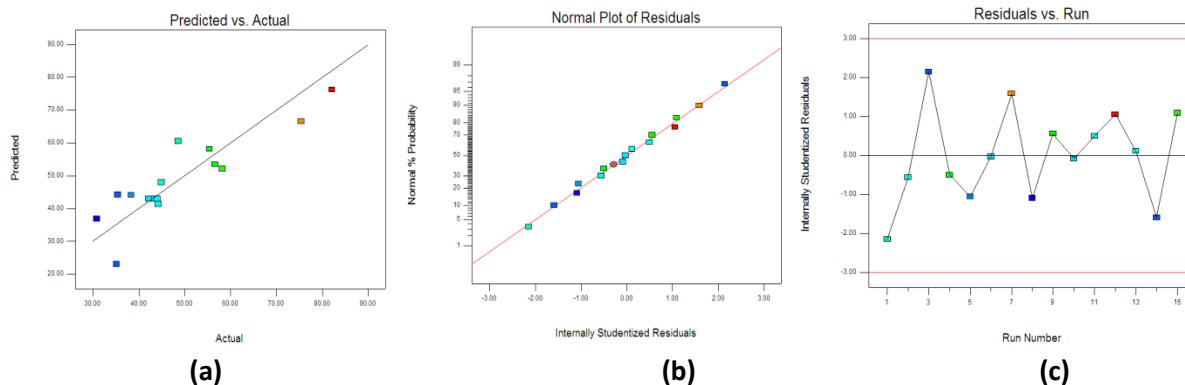
**Tabla 4.12.** Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido cítrico

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Model	2325,38	9	258,38	2,07	0,2195
A-temperatura	47,53	1	47,53	0,38	0,5646
B-tiempo	214,25	1	214,25	1,71	0,2475
C-pH	1471,53	1	1471,53	11,77	0,0186
A*B	39,06	1	39,06	0,31	0,6003
A*C	23,04	1	23,04	0,18	0,6856
B*C	63,20	1	63,20	0,51	0,5089
A <sup>2</sup>	255,39	1	255,39	2,04	0,2124
B <sup>2</sup>	49,42	1	49,42	0,40	0,5572
C <sup>2</sup>	156,80	1	156,80	1,25	0,3137
Residual	625,31	5	125,06		
Falta de ajuste	23,58	3	207,86	240,77	0,0041
Error puro	1,73	2	0,86		
Cor Total	2950,69	14			

La Ecuación (4.6) representa el efecto en el DE de las variables de extracción con ácido cítrico.

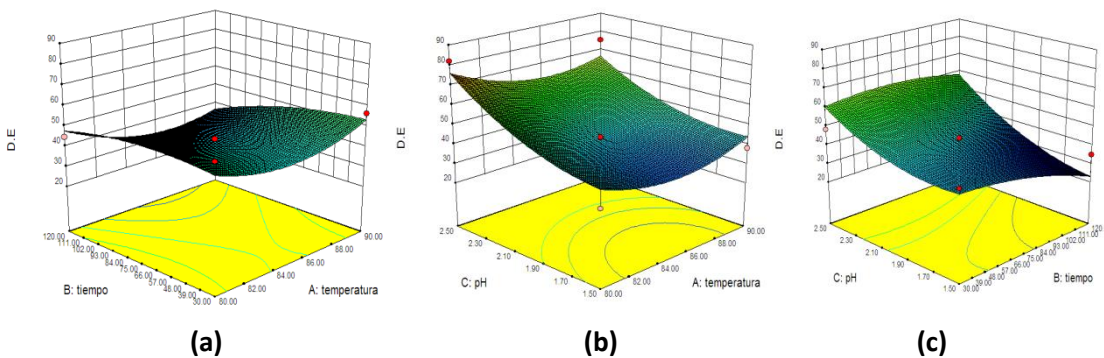
$$D.E = 2311,1588 - 54,07917 * T + 0,98321 * t - 8,79167 * pH - 0,013889 * T * t - 0,96 * T * pH + 0,17667 * t * pH + 0,33267 * T^2 - 1,80658E - 3 * t^2 + 26,06667 * pH^2$$

**Ec. 4.6**



**Figura 4.12** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con DE por ácido cítrico. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.12 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están variables y no tan cercanos de los valores experimentales (Figura 4.12(a)). El % de probabilidad normal para los residuos (Figura 4.12(b)) se distribuyen normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza. Además se presenta la Figura 4.12(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de  $(\pm 3)$ .



**Figura 4.13** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.13(a) se observa un valor máximo de rendimiento a tiempo aproximado de 30 min y 80°C, que se evidencian en la Figura 4.13 (b) con pH alto (2,5), indicando que a las condiciones estipuladas se fomenta que aumente el grado de esterificación pero descienda drásticamente el rendimiento. Los mejores resultados se encuentran a 80°C, 75 min y un pH de 1,5 con un D.E de 44,27%

En la Tabla 4.13 se presentan los valores óptimos encontrados por la metodología de superficie de respuesta para los tres ácidos utilizados, evaluados desde rendimiento y grado de esterificación. El rendimiento óptimo para la extracción con HCl y HNO<sub>3</sub> es inferior al de ácido cítrico, la temperatura está entre 85 y 90°C y se requiere menos tiempo en el ensayo con HCl, HNO<sub>3</sub> que con C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>, logrando grados de esterificación de 76,7% y 70,2% para HCl y HNO<sub>3</sub> y un valor de 23% para ácido cítrico, ocasionado por degradación de la pectina. Con respecto al grado de esterificación, se obtienen mayores rendimientos con ácido cítrico, pero la pectina sigue siendo de baja esterificación (44,7%) que sería ideal para la producción de pectina de baja esterificación, propiciando ahorros significativos para la empresa ya que no sería necesario realizar un paso adicional para obtener pectinas de baja esterificación a partir de pectinas de alta esterificación. Sin embargo, para pectina de alta esterificación, los mejores rendimientos se logran con HCl (7,4%), con tiempo de 46,98 min, temperatura de 83,4°C y pH 1,56 y será la pectina que se seguirá utilizando en los capítulos siguientes con respecto a extracción por calentamiento convencional con cáscaras de naranja.

**Tabla 4.13** Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de naranja

Variables	Por rendimiento			Por D.E.		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Rendimiento, %	5,86	6,4	16,56	7,4	6,1	9,0
pH	1,56	1,74	1,5	1,56	2,0	1,5
Tiempo, min	58,6	77,78	75	46,98	75	75
Temperatura, °C	83,27	84,3	90,0	83,41	85	80
D.E	76,7	70,2	23,0	78,37	71,97	44,27
R <sup>2</sup>	0,94	0,91	0,95	0,93	0,58	0,78

#### 4.3.1.2 Mango Vallenato (*Mangifera indica*)

En la Tabla 4.14 se presentan los rendimientos experimentales (Rex), los rendimientos calculados (Rcal) y el grado de esterificación (D.E.) para los diferentes ácidos utilizados.

**Tabla 4.14** Variables, niveles y respuestas del rendimiento con diferentes ácidos cáscaras de mango Vallenato, calentamiento convencional

Ex	t, min	T, °C	pH	HCl			HNO <sub>3</sub>			C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>		
				Rex %	Rcal %	DE	Rex %	Rcal %	DE	Rex %	Rcal%	DE
1	75	80	1,5	43,43	37,0	17,8±9,6	36,9±4,5	36,6	46,8±10,6	43,43	42,3	17,8±9,6
2	30	85	1,5	37,33	46,7	24,4±18,9	36,9±5,5	41,9	59,5±11,8	37,33	32,3	24,4±18,9

3	75	90	2,5	8,93	24,1	61,7±15,2	10,2±2,5	12,0	81±3,5	8,93	7,1	61.7±15,2
4	120	85	1,5	70,10	29,7	25,7±16,8	42,3±3,8	35,9	42,3±9,3	70,10	67,8	25.7±16,8
5	120	90	2,0	44,76	23,5	26,1±4,9	14,8±3,1	11,4	60,7±1,3	44,76	41,4	26,1±4,9
6	75	85	2,0	26,78	28,0	33,9±6,88	14,6±2,4	14,1	68,4±9,1	36,78	31,1	33,9±6,8
7	30	85	2,5	10,53	26,4	49,5±3,5	3,6±0,4	11,5	75,21±3,5	10,53	8,4	49,5±3,5
8	75	85	2,0	36,72	28,0	32,8±5,8	17,4±1,9	14,1	63,2±9,3	36,72	31,1	32,8±5,8
9	30	80	2,0	18,13	33,2	20,6±16,1	6,6±1,4	11,7	72,8±4,4	18,13	17,1	20,6±16,1
10	75	80	2,5	7,41	17,1	49,8±4,5	5,3±1,0	5,8	71,9±1,3	7,41	3,7	49,8±4,5
11	30	90	2,0	27,06	40,5	21,4±18,9	9,7±1,9	16,4	70,3±5,8	27,06	22,0	21,4±18,9
12	75	90	1,5	46,,37	42,7	13,8±5,1	36,4±2,2	39,3	56,9±6,3	46,3	46,9	13,8±5,13
13	120	85	2,5	12,58	11,6	48,7±14,1	11,4±1,6	8,1	73,5±0,9	12,58	13,3	48,7±14,2
14	120	80	2,0	37,68	18,3	35,6±0,2	12,3±2,9	7,3	59,5±2,6	37,68	38,3	35,6±0,02
15	75	85	2,0	34,34	28,1	34,2±6,4	16,4±2,7	14,1	62,8±3,2	34,34	31,1	34,2±6,4

**a. Ácido clorhídrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.15, muestra un F-value de 26,81 indicando que el modelo es significativo con respecto al ruido. El valor "Lack of Fit F" de 0,4 implica que el modelo no es significativo con respecto al error puro. El valor del tiempo, pH y tiempo\*pH es significativo, porque presenta Values of "Prob > F" menor que 0,0500.

**Tabla 4.15** Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido clorhídrico

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	4151,74	9	461,30	26,81	0,0010
A-temp	52,38	1	52,38	3,04	0,1415
B-tiempo	649,26	1	649,26	37,73	0,0017
C-pH	3111,82	1	3111,82	180,86	<0,0001
A*B	0,86	1	0,86	0,050	0,8324
A*C	0,50	1	0,50	0,029	0,8708
B*C	235,93	1	235,93	13,71	0,0140
A <sup>2</sup>	42,76	1	42,76	2,48	0,1758
B <sup>2</sup>	26,86	1	26,86	1,56	0,2668
C <sup>2</sup>	26,43	1	26,43	1,54	0,2702
Residual	86,03	5	17,21		
Falta de ajuste	32,16	3	10,72	0,40	0,7715
Error puro	53,87	2	26,94		
Cor Total	4237,77	14			

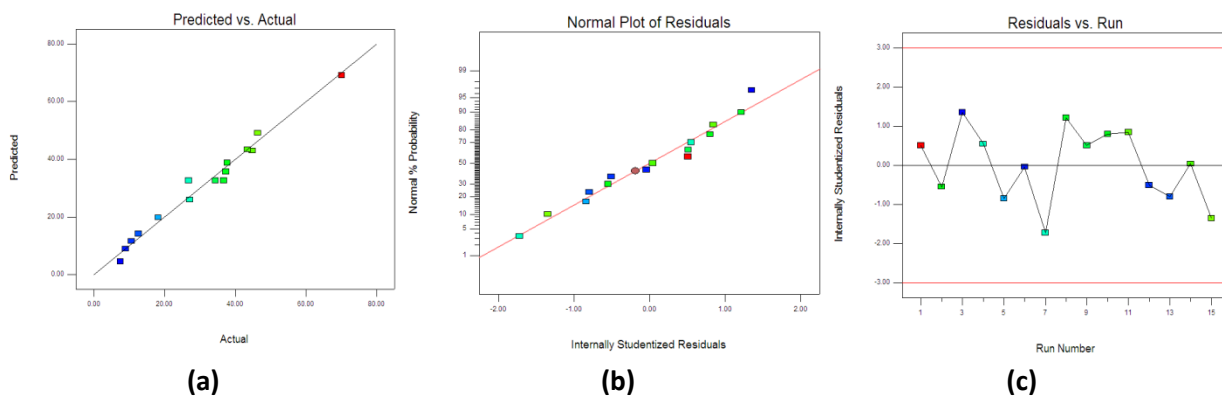
El modelo presenta un  $R^2 = 0,9797$ , lo que sugiere una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes aunque existe un coeficiente de variación de 13,46% que muestra un

grado de precisión y una buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 19,026 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.7) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido clorhídrico y los resultados se presentan en la tabla 3.14 como Rcal.

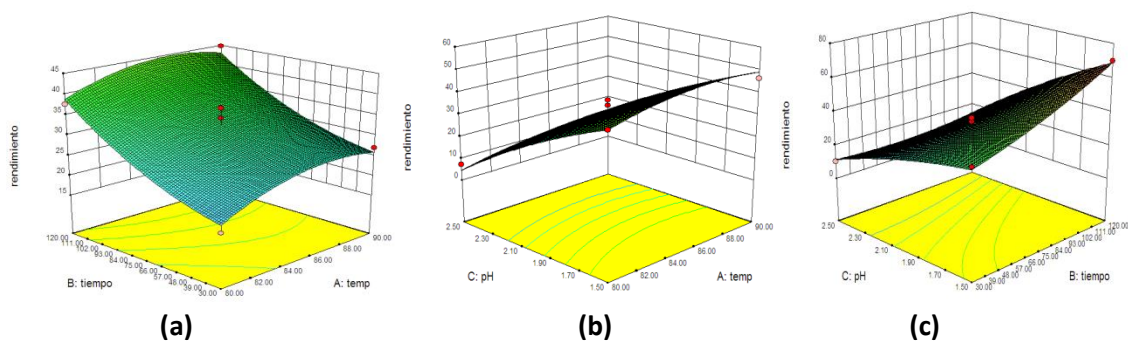
$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & -1054,21185 + 24,08975 * T + 0,85780 * t + 41,03167 * pH - 2,05556E - 3 * T \\ & * t - 0,142 * T * pH - 0,34133 * t * pH - 0,13612 * T^2 + 1,33189E - 3 * t^2 \\ & - 10,70167 * pH^2 \end{aligned}$$

#### Ec. 4.7



**Figura 4.14** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido clorhídrico) mango Vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.14 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están ajustados a los valores experimentales (Figura 4.14(a)). El % de probabilidad normal para los residuos (Figura 4.14(b)) se distribuyen normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza. Además se presenta la Figura 4.14(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.15** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango Vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.15(a) se observa un valor máximo de rendimiento a tiempo aproximado de 120 min y 85°C, que se evidencian en la Figura 4.15 (b) con pH de 1,5, generando un rendimiento de 69,04%.

Con el fin de observar el comportamiento del resultado con respecto a D.E, se realizó la Anova respectiva (Tabla 4.16), donde se observa que el modelo presenta un F-value de 6,65, implica que el modelo es significativo. Hay solamente un 2,53% que el modelo no sea significativo o presente algo de ruido. El valor del pH y temperatura\*pH es significativo. El valor de falta de ajuste de 126,95 indica que el modelo no es significativo. El alto valor de  $R^2= 0,9229$ , muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 19,51% que muestra un alto grado de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 7,586 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

**Tabla 4.16** Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de mango con ácido clorhídrico

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	2488,50	9	276,50	6,65	0,025
3					
A-temp	0,080	1	0,080	$1,923 \times 10^{-3}$	0,9667
B-tiempo	51,00	1	51,00	1,23	0,3186
C-pH	2048,00	1	2048,00	49,23	0,0009
A*B	26,52	1	26,52	0,64	0,4608
A*C	63,20	1	63,20	1,52	0,2725
B*C	1,10	1	1,10	0,027	0,8771
A <sup>2</sup>	74,91	1	74,91	1,80	0,2374

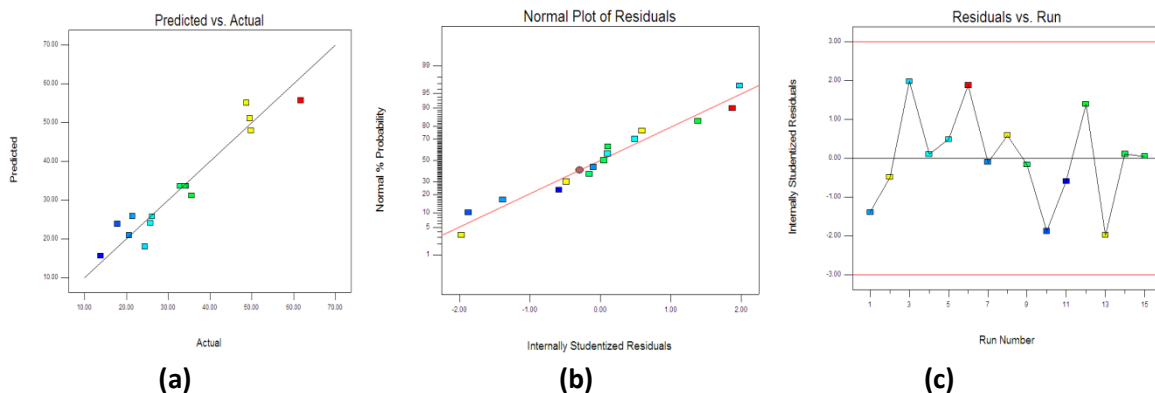


B <sup>2</sup>	37,91	1	37,91	0,91	0,3836
C <sup>2</sup>	163,08	1	163,08	3,92	0,1046
Residual	208,02	5	41,60		
Falta					de
ajuste206,93	3	68,98	126,95	0,0078	
Error puro	1,09	2	0,54		
Cor Total	2696,51	14			

La Ecuación (4.8) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido clorhídrico y los resultados se presentan en la Tabla 4.14 como Rcal.

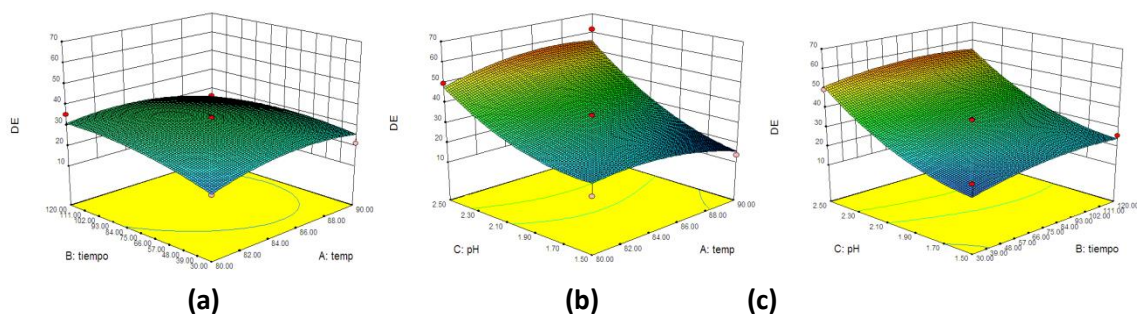
$$DE = -1043,30463 + 28,28667 * T + 1,31290 * t - 207,73333 * pH - 0,011444 * T * t + 1,59000 * T * pH - 0,023333 * t * pH - 0,18017 * T^2 - 1,58230E - 3 * t^2 + 26,58333 * pH^2$$

#### Ec. 4.8



**Figura 4.16** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con grado de esterificación (ácido clorhídrico) mango Vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.16 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado están variables y no tan cercanos de los valores experimentales (a). El % de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza. Además se presenta la Figura 4.16(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.17** Efecto de las variables del proceso en el grado de esterificación de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango Vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

En la Figura 4.17(a) se observa un valor máximo de rendimiento a un tiempo aproximado de 30 min y 85°C, que se evidencian en la Figura 4.17 (b) con pH de 2,5 y se reafirma en la Figura 4.17 (c) con D.E de 51,075%

**b. Ácido nítrico.** El análisis de varianza (Tabla 4.17), para ácido nítrico con un F-value de 130,56 implica que el modelo es significativo con respecto al ruido. El valor del tiempo, pH, temperatura<sup>2</sup>, tiempo<sup>2</sup> y pH<sup>2</sup> es significativo, por que presenta  $p < 0,05$ . El valor de falta de ajuste de 1,0 implica que el modelo no es significativo con respecto al error puro.

**Tabla 4.17** Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>)

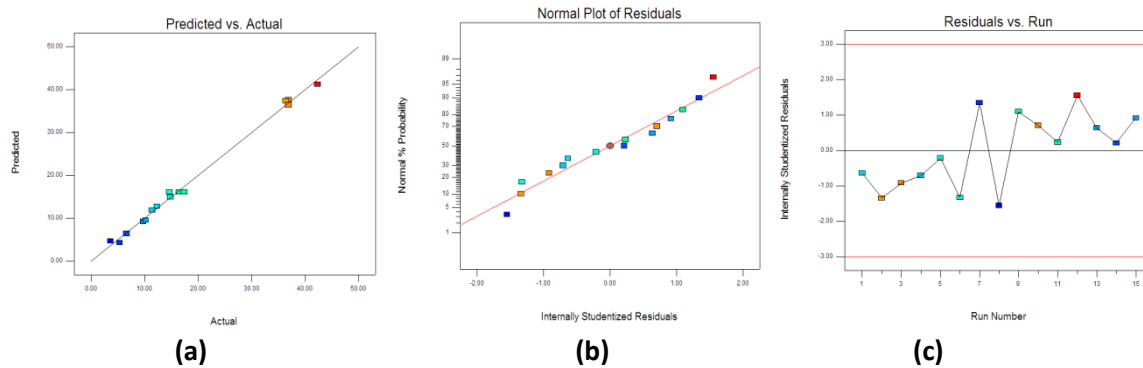
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Model	2361,00	9	262,33	130,56	< 0,0001
A-temp	12,50	1	12,50	6,22	0,0549
B-tiempo	72,00	1	72,00	35,83	0,0019
C-pH	1860,50	1	1860,50	925,93	< 0,0001
A*B	0,090	1	0,090	0,045	0,8407
A*C	7,29	1	7,29	3,63	0,1152
B*C	1,44	1	1,44	0,72	0,4359
A <sup>2</sup>	40,62	1	40,62	20,21	0,0064
B <sup>2</sup>	14,28	1	14,28	7,11	0,0446
C <sup>2</sup>	325,10	1	325,10	161,79	< 0,0001
Residual	10,05	5	2,01		
Falta de ajuste	6,02	3	2,01	1,00	0,5362
Error puro	4,03	2	2,01		
Cor Total	2371,04	14			

El modelo presenta un  $R^2 = 0,9958$  muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 7,74% que muestra un grado de precisión y una buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 31,839 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.9) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido nítrico y los resultados se presentan en la Tabla 4.14 como Rcal.

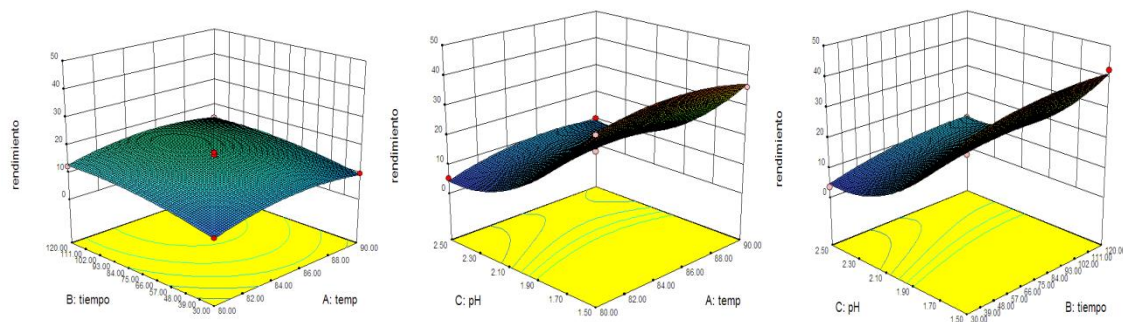
$$\text{Rendimiento} = -671,41296 + 21,77333 * T + 0,21568 * t - 228,53333 * pH - 6,66667E4 * T * t + 0,54000 * T * pH + 0,026667 * t * pH - 0,13267 * T^2 - 9,71193E - 4 * t^2 + 37,53333 * pH^2$$

**Ec. 4.9**



**Figura 4.18** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido nítrico) mango Vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuos (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.18 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado son ajustado a los valores experimentales (a). El % de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura 4.18(c) de los residuos para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de  $(\pm 3)$ .



**(a)****(b)****(c)**

**Figura 4.19** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango Vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

Se observa un valor máximo de rendimiento a un tiempo aproximado de 55,5 min y 85,71°C (a), que se evidencian en (b) con pH de 1,56 y se reafirma en la Figura 4.19(c) con un rendimiento de 35,59%.

Con el fin de observar el comportamiento del resultado con respecto a D.E, se realizó la Anova respectiva (Tabla 4.18), donde se observa que el modelo presenta un F-value de 10, implica que el modelo es significativo. El valor del pH y tiempo es significativo. El alto valor de  $R^2 = 0,9517$ , muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 6,08% que muestra un alto grado de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 11,59 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

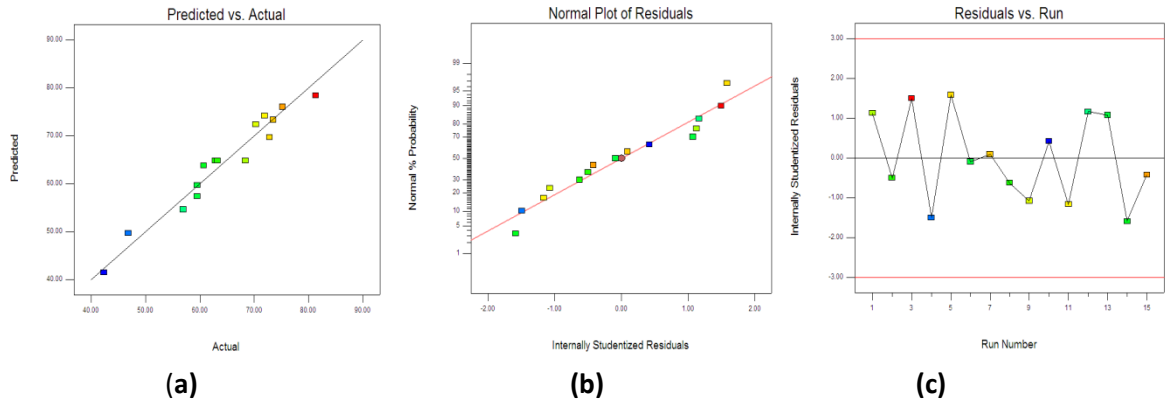
**Tabla 4.18** Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de mango con ácido nítrico ( $HNO_3$ )

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	$p < 0,05$
Model	1506,54	9	167,39	10,95	0,008
4					
A-temperatura	41,40	1	41,40	2,71	0,1607
B-tiempo	218,51	1	218,51	14,30	0,0129
C-pH	1161,86	1	1161,86	76,01	0,0003
A*B3,42	1	3,42	0,22	0,6560	
A*C0,12	1	0,12	8,014E-03	0,9321	
B*C59,99	1	59,99	3,92	0,1044	
A <sup>2</sup>	6,35	1	6,35	0,42	0,5477
B <sup>2</sup>	0,30	1	0,30	0,020	0,8936
C <sup>2</sup>	13,14	1	13,14	0,86	0,3964
Residual	76,43	5	15,29		
Falta de ajuste					
56,91	3	18,97	1,94	0,3575	
Error puro	19,52	2	9,76		
Cor Total	1582,97	14			

La Ecuación (4.10) representa el efecto en el grado de esterificación de las variables de extracción con ácido nítrico.

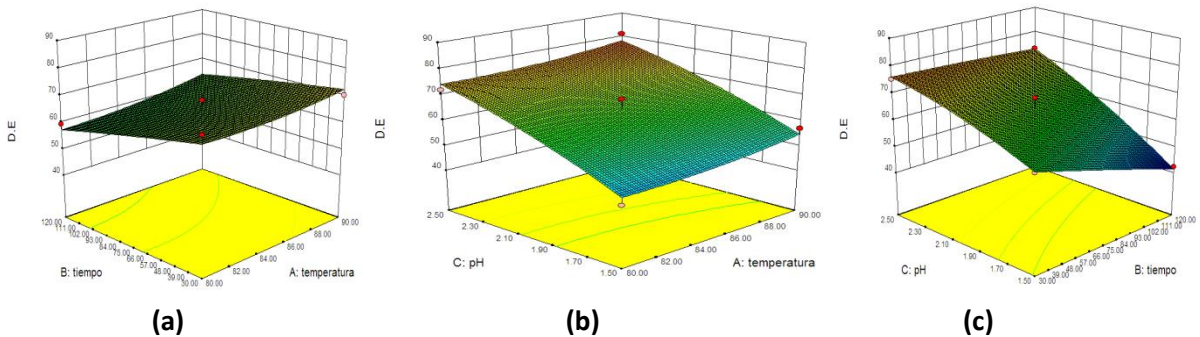
$$DE = 374,73153 - 8,62983 * T - 0,78860 * t + 47,32417 * pH + 4,11111E - 3 * T * t - 0,07 * T * pH + 0,17211 * t * pH + 0,052450 * T^2 - 1,41358E - 4 * t^2 - 7,545 * pH^2$$

**Ec. 4.10**



**Figura 4.20** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con grado de esterificación (ácido nítrico) mango Vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.20 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado son ajustado a los valores experimentales (a). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura 4.20(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.21** Efecto de las variables del proceso en el grado de esterificación de la pectina extraída con ácido nítrico, mango Vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

Se observa un valor máximo de grado de esterificación a un tiempo aproximado de 75 min y 85°C (a), que se evidencian en (b) con pH de 2,0 y se reafirma en la Figura 4.21(c) con un D.E de 64,8%.

**c. Ácido cítrico.** El análisis de varianza (Tabla 4.19) para ácido nítrico con un F-value de 64,0 implica que el modelo es significativo con respecto al ruido. El valor del temperatura, tiempo, pH, tiempo\*pH, temperatura<sup>2</sup> y pH<sup>2</sup> es significativo, por que presenta p< 0,05. El valor de falta de ajuste de 5,47 implica que el modelo no es significativo con respecto al error puro.

**Tabla 4.19** Anova de superficie de respuesta para rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>)

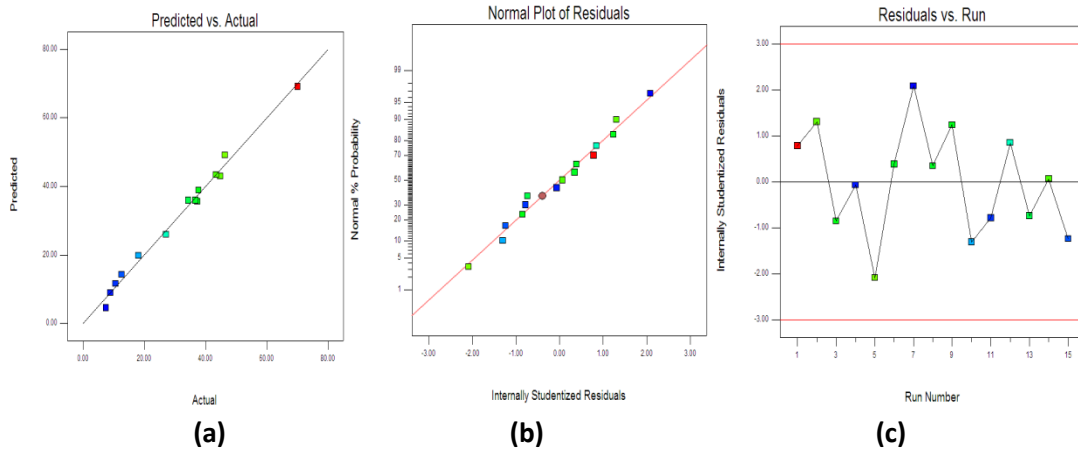
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Model	4212,70	9	468,08	64,00	0,0001
A-temp	52,22	1	52,22	7,14	0,0442
B-tiempo	649,80	1	649,80	88,84	0,0002
C-pH	3109,45	1	3109,45	425,13	< 0,0001
A*B	0,88	1	0,88	0,12	0,7423
A*C	0,45	1	0,45	0,061	0,8142
B*C	235,93	1	235,93	32,26	0,0024
A <sup>2</sup>	95,04	1	95,04	12,99	0,0155
B <sup>2</sup>	4,04	1	4,04	0,55	0,4905
C <sup>2</sup>	69,49	1	69,49	9,50	0,0274
Residual	36,57	5	7,31		
Falta de ajuste	32,60	3	10,87	5,47	0,1584
Error puro	3,97	2	1,99		
Cor Total	4249,27	14			

El modelo presenta un R<sup>2</sup>= 0,9914 muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 8,6% que muestra un grado de precisión y una buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 29,19 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.11) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido cítrico y los resultados se presentan en la Tabla 4.14 como Rcal.

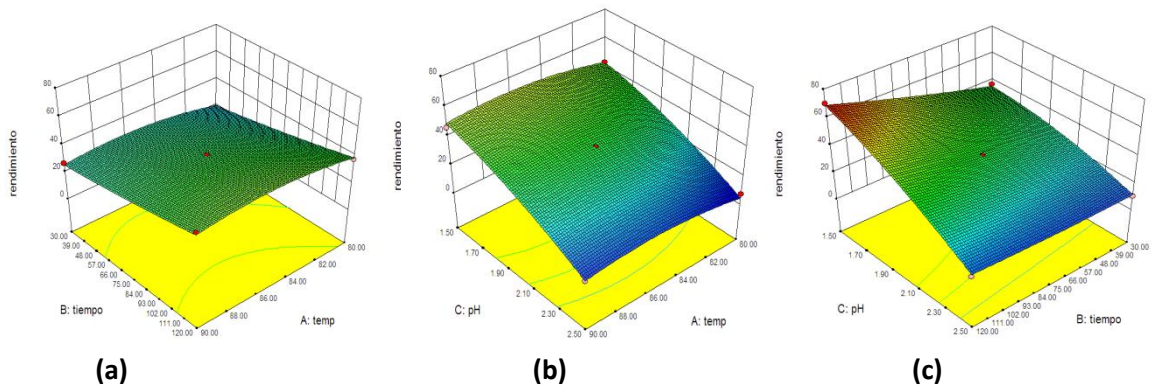
$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & -1563,66509 + 35,43433 * T + 0,98297 * t + 66,97333 * pH - 2,08889E - 3 * T \\
 & * t - 0,134 * T * pH - 0,34133 * t * pH - 0,20293 * T^2 + 5,16872E - 4 * t^2 \\
 & - 17,35333 * pH^2
 \end{aligned}$$

**Ec. 4.11**



**Figura 4.22** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido cítrico) mango Vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuos (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.22 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado son ajustado a los valores experimentales (a). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Fig. 4.22(c) de los residuos para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.23** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, mango Vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)



Se observa un valor máximo de rendimiento a un tiempo aproximado de 120 min y 85°C (a), que se evidencian en (b) con pH de 1,5 y se reafirma en la Figura 4.17(c) con un rendimiento de 69,04%. Con el fin de observar el comportamiento del resultado con respecto a D.E, se realizó la Anova respectiva (Tabla 4.20), donde se observa que el modelo presenta un F-value de 6,55, implica que el modelo es significativo. Hay únicamente un 2,61% que el modelo no sea significativo o presente algo de ruido. El valor del pH es significativo, porque presenta  $p < 0,05$ . El valor de falta de ajuste de 127,96 implica que es significativo. El alto valor de  $R^2 = 0,9218$ , muestran una alta correlación entre la respuesta y las variables independientes con un coeficiente de variación de 19,6% que muestra un alto grado de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 7,532 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

**Tabla 4.20** Anova de superficie de respuesta para grado de esterificación de pectina extraída de cáscara de mango con ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ )

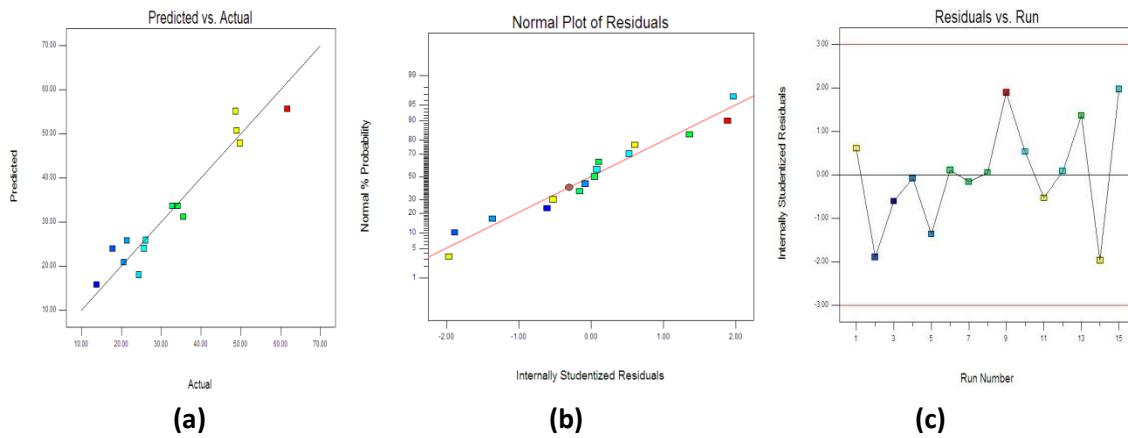
Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F		$p < 0,05$
Model	2470,66	9	274,52	6,55		0,026
1						
A-temperatura	0,080	1	0,080	1,908E-3		0,9669
B-tiempo	53,56	1	53,56	1,28		0,3097
C-pH	2032,03	1	2032,03	48,46		0,0009
A*B26,52	1	26,52	0,63	0,4625		
A*C63,20	1	63,20	1,51	0,2742		
B*C0,64	1	0,64	0,015	0,9065		
A <sup>2</sup>	72,84	1	72,84	1,74		0,2446
B <sup>2</sup>	39,40	1	39,40	0,94		0,3769
C <sup>2</sup>	160,03	1	160,03	3,82		0,1082
Residual	209,65	5	41,93			
Falta de ajuste						
ajuste	208,57	3	69,52	127,96	0,0078	
Error puro	1,09	2	0,54			
Cor Total	2680,31	14				

La Ecuación (4.12) representa el efecto en el grado de esterificación de las variables de extracción con ácido cítrico y los resultados se presentan en la Tabla 4.14 como Rcal.



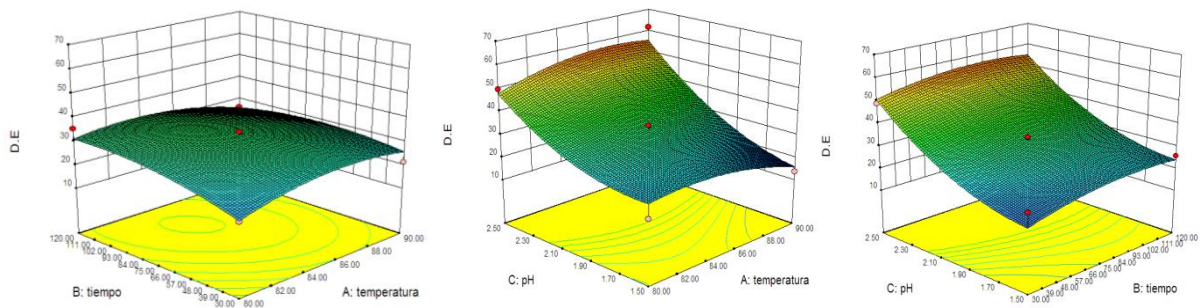
$$DE = -1025,43657 + 27,86167 * T + 1,30781 * t - 207,275 * pH - 0,011444 * T * t + 1,59 * T * pH - 0,017778 * t * pH - 0,17767 * T^2 - 1,61317E - 3 * t^2 + 26,33333 * pH^2$$

**Ec. 4.12**



**Figura 4.24** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con grado de esterificación (ácido cítrico) mango vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.24 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado no se ajustan adecuadamente a los valores experimentales (a). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuyen normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura. 4.24(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



(a) (b) (c)

**Figura 4.25** Efecto de las variables del proceso en el grado de esterificación de la pectina extraída con ácido cítrico, mango Vallenato. Tiempo vs temperatura (a), temperatura vs pH (b) y tiempo vs pH (c)

Se observa un valor máximo de grado de esterificación a un tiempo aproximado de 75 min y 80°C (a), que se evidencian en (b) con pH de 2,0 y se reafirma en la Figura 4.25 (c) con un D.E de 47,8%.

En la Tabla 4.21 se observan los datos para comparar las soluciones utilizadas como extractantes, estableciendo que las mejores condiciones de extracción se encuentran con el ácido cítrico y ácido clorhídrico, los cuales presentan rendimientos mayores a los reportados por otros autores, Tabla 4.2. Este comportamiento puede deberse a la ruptura de enlaces que facilitan la digestión de la muestra posiblemente por la alta constante de disociación y por ende más capacidad de hidrólisis, principalmente de la protopectina a forma soluble de pectina (Sudhakar y Maini, 2000).

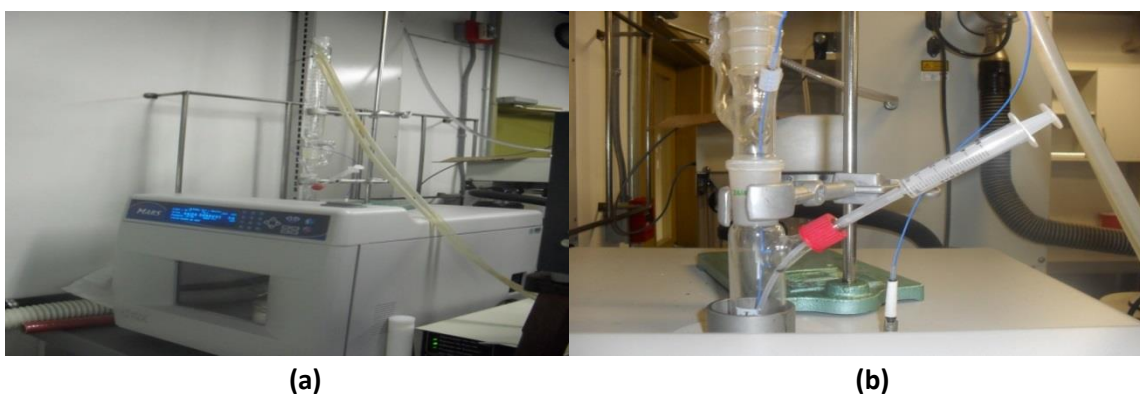
**Tabla 4.21** Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de mango Vallenato, calentamiento convencional

Variables	Por rendimiento			Por D.E.		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	HCl	HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Rendimiento, %	69,04	35,59	69,04	18,1	17,4	36,7
pH	1,5	1,56	1,5	2,5	2,0	2,0
Tiempo, min	120	55,5	120	30	75	75
Temperatura, °C	85,0	85,7	85,0	85	85	80
D.E	25,7	56,4	25,7	51,1	64,8	47,8
R <sup>2</sup>	0,98	0,996	0,98	0,93	0,957	0,922

Se observa que el pH y la temperatura son prácticamente constante para los tres ácidos para el rendimiento óptimo calculado y que la variable tiempo es mayor para ácido cítrico y clorhídrico lo que origina mayor hidrólisis de la pectina que se refleja en el grado de esterificación bajo (25,7%). Similar resultado encontró Myers y Baker (1929) que reportó el rendimiento máximo de pectina con HCl a un pH de 1,45 y concluyó que no es solo el pH sino también la naturaleza del extractante, el que juega un papel importante en la extracción de pectina de las cáscaras del mango debido a su habilidad para penetrar en la estructura celular del tejido y entrar en contacto con las sustancias pécicas presentes sobre o entre las paredes celulares y convertir las sustancias pécicas insolubles en las pectinas solubles.

#### 4.3.2. Extracción por calentamiento con microondas

Debido a la escasez de antecedentes de optimización con microondas en cáscaras de naranja y mango, fue necesario desarrollar tratamientos adicionales que permitieran encontrar la relación sólido: líquido adecuada, los tiempos de extracción, el tiempo para la velocidad de calentamiento del horno, el tiempo de inactivación de las enzimas y la cantidad de ácido a agregar para encontrar el pH deseado. El montaje establecido para el trabajo en microondas, es continuo ya que el equipo requiere de un tiempo determinado para lograr la temperatura propuesta; consta de un condensador en la parte superior enfriado con agua del acueducto municipal (aproximadamente a 20°C), con un desprendimiento lateral donde se colocó una jeringa plástica graduada, por la cual se adicionaba la cantidad de ácido requerido según el volumen de agua de la relación solvente: sólido y el pH deseado, Foto 4.1.



**Foto 4.1** Montaje equipo microondas para extracción de pectina. Vista general (a) y sistema de inyección de ácido (b).

La muestra fresca se introduce en trozos en el balón (en forma aleatoria y libre), al cual se le coloca un agitador magnético que trabaja a velocidad 2 según especificaciones del equipo, se le agrega la cantidad de agua a utilizar y se programa según las condiciones establecidas. Cuando termina la etapa de inactivación se le agrega la cantidad de ácido que ajusta el pH a las condiciones del tratamiento a través de la jeringa que está conectada a un tubo al interior del balón

**Tabla 4.22** Determinación de la relación sólido líquido extracción con microondas

Potencia rampa	Tiempo rampa, min	Tiempo inact. enzimas, min	Potencia inactivación, W	Temp inact, °C	pH	Potencia extracción, W	Tiempo de extracción, min	Relación agua/sólido	Rend. pectina b.seca
400	6	5	400	80	2,0	600	10	10	2,41 <sup>a</sup>
400	6	5	400	80	2,0	600	10	25	2,59 <sup>a</sup>
400	6	5	400	80	2,0	600	10	50	2,32 <sup>a</sup>

Datos con la misma letra no presentan diferencias significativas

Se observa en la Tabla 4.22 que no existen diferencias significativas en el rendimiento de pectina al utilizar una relación agua /sólido de 10, 25 ó 50 y que esta es inferior cuando la relación es muy alta; por lo tanto, se utilizará la relación de 10 con cáscaras de naranja o mango en base seca. Es de anotar que para el recipiente que se usa en el microondas, con esa relación, la cantidad de muestra queda totalmente sumergida en el agua, es posible que para otro tipo de arreglos como tamaños de muestras diferentes o recipientes de otros tamaños, sea necesario ajustar esta relación

En la Tabla 4.23 se registra las temperaturas alcanzadas para una relación 1: 10 de sólido: líquido, observando que a 5,83 min se logra la temperatura de 80°C, establecida para la inactivación de las enzimas.

**Tabla 4.23** Tiempo óptimo para alcanzar temperatura de inactivación de enzimas

Potencia, W	Tiempo, min	Temperatura, °C
400	2	38
	5	62
	5,83	80
	8,1	85
	8,88	90
	10	95

A las condiciones anteriores, se determinó el tiempo de extracción a probar para la optimización (Tabla 4.24)

**Tabla 4.24** Resultados para determinar tiempos de extracción en cáscaras de naranja

Potencia rampa	Tiempo rampa, min	Tiempo inact. enzimas, min	Potencia inactivación, W	T inact, °C	pH	Potencia extracción, W	Tiempo de extracción, min	Relación agua/sólido	Rend. Pectina b.seca
400	6	5	400	80	2,0	600	10	10	2,41 <sup>a</sup>
400	6	5	400	80	2,0	600	15	10	2,11 <sup>a</sup>
400	6	5	400	80	2,0	600	20	10	2,21 <sup>a</sup>
400	6	5	400	80	2,0	600	30	10	5,32 <sup>b</sup>
400	6	5	400	80	2,0	600	45	10	5,68 <sup>c</sup>

Se observa que entre 10 y 20 minutos no existe variación en la producción de pectinas y que este se incrementa ostensiblemente entre los 20 y 30 min y se mantiene ligeramente estable desde los 30 a los 45 minutos. Basado en lo anterior, se decide trabajar a tiempos de 15, 30 y 45 min.

Se determinó el volumen de ácido a agregar para lograr el pH en el interior del balón, que se observa en la Tabla 4.25 para naranja y mango.

**Tabla 4.25** Volumen de ácido para lograr un pH con cáscaras de naranja y mango

pH	Naranja		Mango		
	Vol. de HCl 0,5 N (mL) para 100 mL de agua	Vol. de HNO <sub>3</sub> 0,5 N (mL) para 100 mL de agua	Vol. de HCl 0,5 N (mL) para 100 mL de agua	Vol. de HNO <sub>3</sub> 0,5 N (mL) para 100 mL de agua	Vol. de C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> 0,5 N (mL) para 100 ml de agua
3	2,5	3,1	1,3	1,3	0,47
2,5	4,0	5,5	2,0	2,0	1,4
2,0	6,0	6,5	2,5	3,0	5,7
1,5	12	8,5	4,0	6,0	25,3
1,0	26	13,5	8,0	14,5	92,0

De lo anterior se logró establecer la metodología de trabajo adecuada para cumplir con el diseño experimental propuesto, donde se establecen cuatro variables independientes (pH, temperatura, potencia y tiempo de extracción) y una variable de salida (rendimiento de pectina). El procedimiento consistió en pesar 40 g de muestra seca (10 g seca) previamente cortada, lavada y congelada a -20°C en 100 mL de agua, agitación 2, relación 1:10 en base seca; potencia para rampa de 400 W; tiempo de rampa para 80 °C de 6 min; tiempo mantenimiento o inactivación de enzimas de 5 min y temperatura de inactivación de enzimas 80°C. Al terminar la inactivación, se agrega el ácido según Tabla 4.25 y se realiza la extracción de acuerdo a las condiciones del diseño experimental.

#### 4.3.2.1. Naranja Valencia (*Citrus sinensis Osbeck*)

Los resultados de la extracción con ácido clorhídrico 0,5 M se presentan en la Tabla 4.26.

**Tabla 4.26** Rendimiento de pectinas a partir de cáscaras de naranja finca Nueva Esperanza, hidrólisis ácida con diferentes ácidos, 0,5 N y microondas

Corrida	Pot, W	pH	t, min	T, °C	HCl		HNO <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	
					Rexp, %	D.E., %	Rexp, %	D.E., %	Rexp, %	D.E., %
1	500	2	45	90	8,2±1,1	71,0±2,4	3,3±0,2	74	5,1±4,1	61,2±1,4
2	500	1,5	30	80	6,5±0,9	71,0±1,5	8,7±0,4	74,5	36,27±1,1	27,9±0,6
3	500	1,5	30	90	9,0±1,3	71,0±1,5	10,6±0,6	72	42,3±1,1	34,9±0,6
4	600	1,5	30	85	12,3±1,8	52,3±2,9	13,6±0,7	75	28,1±0,3	18,5±0,2

5	400	2	30	90	5,8±1,1	72,2±1,6	4,7±0,3	78,1	19,5±1,1	62,4±0,6
6	600	2,5	30	85	2,7±0,4	68,4±2,5	8,3±0,5	71,4	2,5±0,1	66,5±0,4
7	500	2	15	90	8,6±1,3	73,1±1,1	2,4±0,2	77,8	2,3±0,5	66,6±4,5
8	500	2	30	85	8,2±1,9	70,0±1,3	7,3±0,5	68,57	4,98±0,4	40,89±2,5
9	400	2	30	80	4,6±0,6	79,6±2,6	7,0±0,4	80,1	9,2±0,1	60,2±3,1
10	400	2	45	85	5,7±0,4	70,0±3,3	3,1±0,2	78,5	14,68±0,1	61,2±3,1
11	600	2	15	85	8,2±1,1	84,3±4,1	1,0±0,1	71	4,15±2,3	15,1±3,2
12	400	2,5	30	85	3,6±0,6	77,6±2,6	3,3±0,2	72	9,0±0,1	91,32
13	500	2	30	85	8,2±0,8	70,8±1,2	8,3±0,6	70,42	4,5±0,6	49,65±8,2
14	500	2	30	85	8,9±1,7	72,1±5,4	7,5±0,6	66,67	4,84±0,5	62,5±0,3
15	600	2	30	80	6,2±0,4	80,6±5,5	6,9±0,5	68,1	29,3±0,6	67,18
16	500	2	45	80	4,4±0,6	72,4±3,6	5,7±0,4	71,4	21,3±0,6	29,65±8,2
17	600	2	30	90	10,2±2,6	78,2±3,3	9,2±0,6	70,0	10,9±0,1	60,13±4,9
18	500	2,5	30	80	5,4±0,7	78,1±5,4	5,2±0,4	65,0	6,6±0,6	89,1±1,9
19	500	1,5	45	85	8,2±1,4	67,6±1,6	10,5±0,6	64,2	43,1±4,1	34,74±1,4
20	500	1,5	15	85	5,6±0,2	77,8±6,7	6,3±0,4	60,4	13,0±0,6	21,15±3,2
21	400	2	15	85	5,3±0,8	74,6±2,6	4,1±0,3	69,35	9,15±1,1	54,41±0,6
22	500	2,5	30	90	7,6±1,2	75,0±1,3	6,7±0,4	65,7	4,6±0,6	85,6±1,9
23	500	2,5	15	85	5,5±0,7	77,1±5,4	2,4±0,4	76,5	11,1±0,4	90,75
24	600	2	45	85	9,5±1,5	78,4±6,2	12,3±0,7	69,0	18,45±1,0	47,95±4,5
25	500	2,5	45	85	6,5±0,7	74,1±5,4	1,5±0,2	81,0	3,78±0,1	80,69±3,1
26	400	1,5	30	85	8,3±1,8	74,1±2,6	3,9±0,3	84,0	22,6±4,1	32,44±1,4
27	500	2	15	80	3,1±0,6	85,7±5,9	2,7±0,2	72,8	1,5±0,3	53,56±9,7

**a. Ácido clorhídrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.27 muestra un F-value de 2,67 indicando que el modelo es significativo con respecto al ruido. El valor de potencia, pH y T son significativos, con Values of "Prob > F" menor que 0,0500.

**Tabla 4.27** Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido clorhídrico (HCl). Calentamiento con microondas

Fuente	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Model	103,96	14	7,43	2,67	0,0480
A-potencia	20,80	1	20,80	7,48	0,0181
B-pH	28,83	1	28,83	10,36	0,0074
C-t	3,20	1	3,20	1,15	0,3043

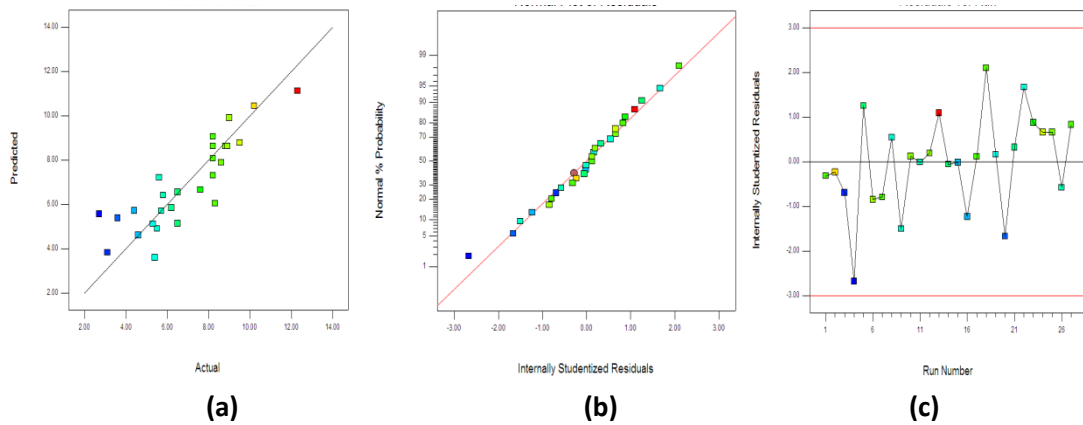
D-T	30,72	1	30,72	11,04	0,0061
A*B6,00	1	6,00	2,16	0,1676	
A*C0,20	1	0,20	0,073	0,7919	
A*D1,96	1	1,96	0,70	0,4177	
B*C0,64	1	0,64	0,23	0,6401	
B*D0,023	1	0,023	8,1x10 <sup>-3</sup>	0,9298	
C*D0,72	1	0,72	0,26	0,6196	
A <sup>2</sup>	2,80	1	2,80	1,01	0,3353
B <sup>2</sup>	4,08	1	4,08	1,47	0,2490
C <sup>2</sup>	7,36	1	7,36	2,65	0,1297
D <sup>2</sup>	6,16	1	6,16	2,22	0,1624
Residual	33,38	12	2,78		
Falta de ajuste	33,10	10	3,31	23,09	0,0422
Error puro	0,29	2	0,14		
Cor Total	137,35	26			

El  $R^2 = 0,7569$  muestran una considerable correlación entre la respuesta y las variables independientes con una desviación estandar de 1,67 y un coeficiente de variación de 24,1% que muestra un alto grado de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 6,046 mayor que 4 indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.13) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido cítrico.

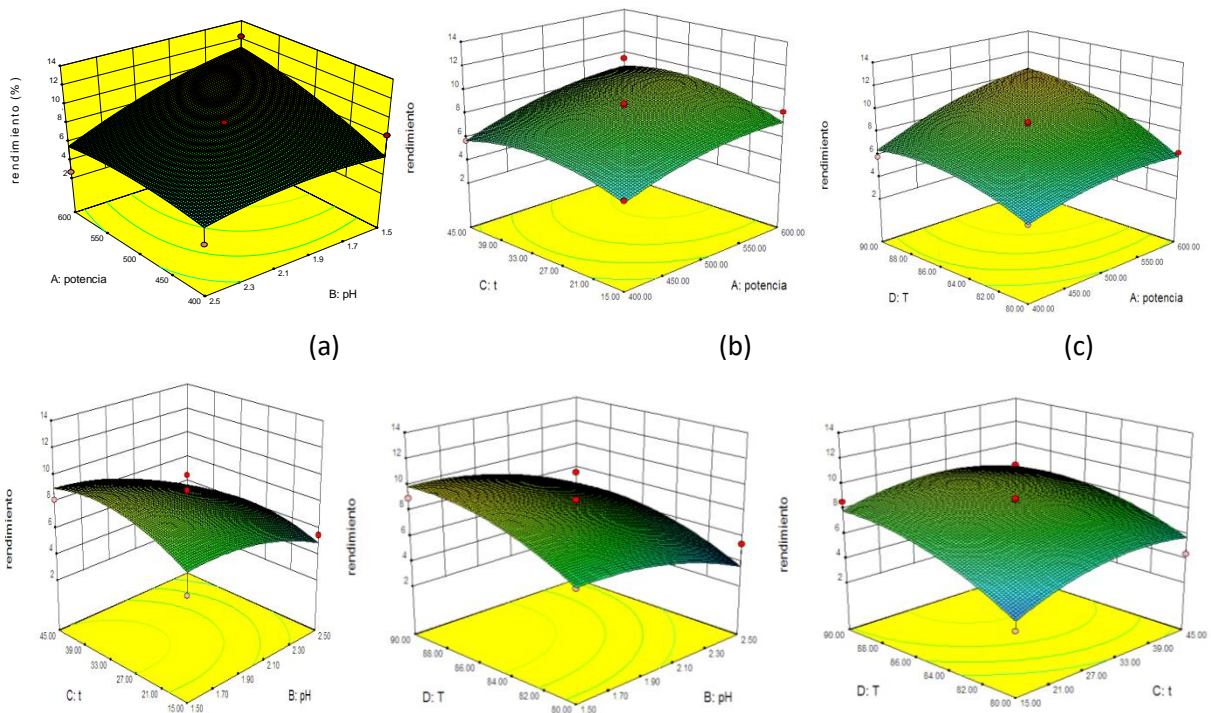
$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & -352,98333 + 0,011167 * \text{potencia} + 27,30000 * \text{pH} + 0,86111 * t \\
 & + 7,16 * T - 0,0245 * \text{potencia} * \text{pH} + 1,5E - 4 * \text{potencia} * t + 1,4E - 3 \\
 & * \text{potencia} * T - 0,053333 * \text{pH} * t - 0,03 * \text{pH} * T - 5,66667E - 3 * t * T \\
 & - 7,25E - 5 * \text{potencia}^2 - 3,5 * \text{pH}^2 - 5,22222E - 3 * t^2 - 0,043 * T^2
 \end{aligned}$$

**Ec. 4.13**



**Figura 4.26** Gráficos de diagnóstico para el modelo escogido con rendimiento (ácido clorhídrico) naranja Valencia, calentamiento con microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.26 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado no se ajustan adecuadamente a los valores experimentales (a). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura. 4.26(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).





(d)

(e)

(f)

**Figura 4.27** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, naranja, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f)

En la Figura 4.27 (a) se observa que los mejores resultados se obtienen a una potencia de 600 W y un pH de 1,5 y 86°C (c) y que se expresa como 500 W y 33 min en (b). El tiempo óptimo es de 33 min con un pH de 1,8 (d) y una temperatura de 86°C (f). Se observa que a medida que el pH disminuye hacia 1,5 ó aumenta hacia 2,5 los rendimientos disminuyen siendo esta variable la más importante en este proceso. El valor optimizado es de 12,15% para una potencia de 600 W, 88°C, pH 1,56 y 33,18 min y una conveniencia de 1,0.

**b. Ácido nítrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.28, muestra un F-value de 4,91 indicando que el modelo es significativo con respecto al ruido; con solo 0,44% que F-value pueda ocurrir debido al ruido. El valor del potencia, pH, tiempo, potencia por tiempo y tiempo<sup>2</sup> son significativos, con  $p < 0,05$ .

**Tabla 4.28** Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). Calentamiento con microondas

Fuente	Suma de cuadrados	de	Grados de libertad	de	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	253,88		14		18,13	4,91	0,0044
A-potencia	56,77		1		56,77	15,38	0,0020
B-pH	53,34		1		53,34	14,45	0,0025
C-tiempo	27,60		1		27,60	7,48	0,0181
D-temperatura	0,16		1		0,16	0,044	0,8369
A*B	7,84		1		7,84	2,12	0,1707
A*C	37,82		1		37,82	10,25	0,0076
A*D	5,29		1		5,29	1,43	0,2544
B*C	6,50		1		6,50	1,76	0,2091
B*D	0,040		1		0,040	0,011	0,9188

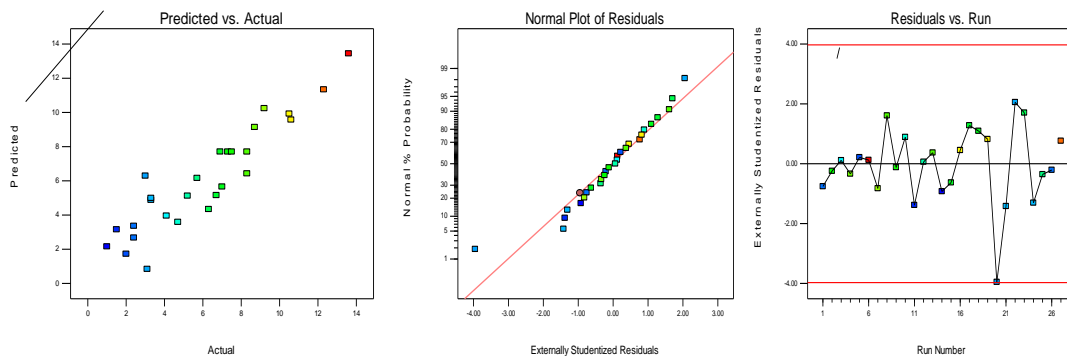
C*D	1,96	1	1,96	0,53	0,4802
A <sup>2</sup>	0,20	1	0,20	0,055	0,8179
B <sup>2</sup>	0,34	1	0,34	0,093	0,7652
C <sup>2</sup>	45,89	1	45,89	12,43	0,0042
D <sup>2</sup>	2,68	1	2,68	0,72	0,4112
Residual	44,30	12	3,69		
Falta de ajuste	43,74	10	4,37	15,62	0,0616
Error puro	0,56	2	0,28		
Cor Total	298,18	26			

El modelo presenta un  $R^2 = 0,8514$ , que muestran una buena correlación entre la respuesta y las variables independientes con una desviación estandar de 1,92 y un coeficiente de variación de 31,46% que muestra un alto grado de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 8,80 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.14) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido nítrico.

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & -157,32917 - 0,15967 * \text{potencia} + 14,21667 * \text{pH} + 0,99167 * \text{tiempo} + 4,05 \\
 & * \text{temperatura} - 0,028 * \text{potencia} * \text{pH} + 2,05E - 3 * \text{potencia} * \text{tiempo} \\
 & + 2,3E - 3 * \text{potencia} * \text{temperatura} - 0,17 * \text{pH} * \text{tiempo} - 0,04 * \text{pH} \\
 & * \text{temperatura} - 9,33333E - 3 * \text{tiempo} * \text{temperatura} - 1,95833E - 5 \\
 & * \text{potencia}^2 + 1,01667 * \text{pH}^2 - 0,013037 * \text{tiempo}^2 - 0,028333 * \text{temperatura}^2
 \end{aligned}$$

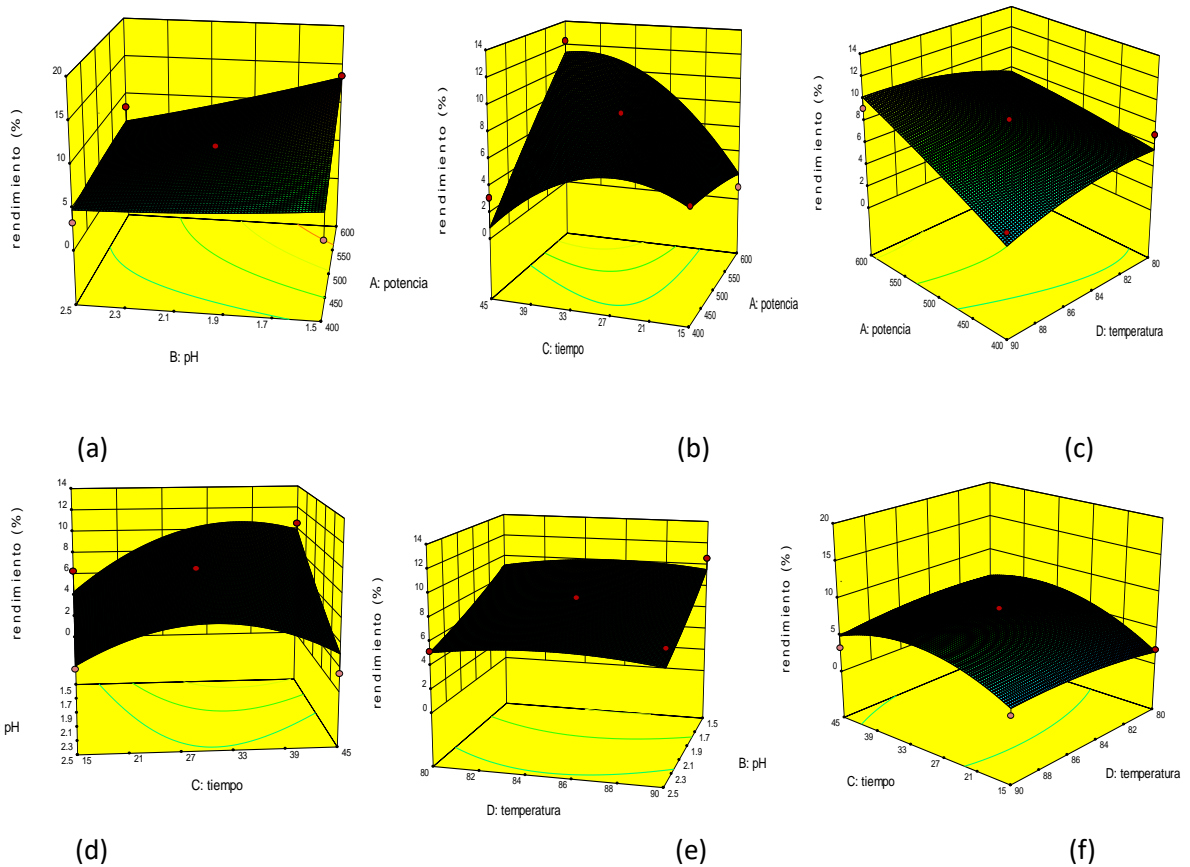
#### Ec. 4.14



(a) (b) (c)

**Figura 4.28** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango Vallenato. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.28, indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado no se ajustan adecuadamente a los valores experimentales (a). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura 4.28(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.29** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, naranja, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f)

En la Figura 4.29 (a,b,c) se observa los mejores rendimientos a 600W, pH de 1,5, 45 min y 90°C; sin embargo, al comparar el tiempo con el pH los mejores rendimientos se obtienen a 28 min, pH de 2,3 (d), tiempo de 30 min (f) y 85°C. Los mejores tratamientos corresponden a los que tienen

pH 2,3, 90°C, 45 min y 600 W con 8,43% de rendimiento y una conveniencia (desirability) de 0,827.

**c. Ácido cítrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.29, muestra un F-value de 8,19 indicando que el modelo es significativo con respecto al ruido; con solo 0,04% que F-value pueda ocurrir debido al ruido. El valor de pH, tiempo, potencia por temperatura, pH por tiempo,  $pH^2$  y  $temperatura^2$  son significativos, con Values of "Prob > F" menor que 0,0500.

**Tabla 4.29** Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de naranja con ácido cítrico. Calentamiento con microondas

Fuente	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	3574,69	14	255,33	8,19	0,0004
A-potencia	7,16	1	7,16	0,23	0,6403
B-pH	1820,16	1	1820,16	58,39	<0,0001
C-tiempo	354,36	1	354,36	11,37	0,0056
D-temperatura	31,59	1	31,59	1,01	0,3340
A*B	36,00	1	36,00	1,15	0,3037
A*C	19,23	1	19,23	0,62	0,4475
A*D	205,92	1	205,92	6,61	0,0245
B*C	350,06	1	350,06	11,23	0,0058
B*D	16,12	1	16,12	0,52	0,4858
C*D	72,25	1	72,25	2,32	0,1538
A <sup>2</sup>	105,67	1	105,67	3,39	0,0904
B <sup>2</sup>	547,16	1	547,16	17,55	0,0013
C <sup>2</sup>	2,70	1	2,70	0,087	0,7736
D <sup>2</sup>	183,69	1	183,69	5,89	0,0319
Residual	374,07	12	31,17		
Falta de ajuste	373,94	10	37,39	613,69	0,0016
Error puro	0,12	2	0,061		
Cor Total	3948,75	26			

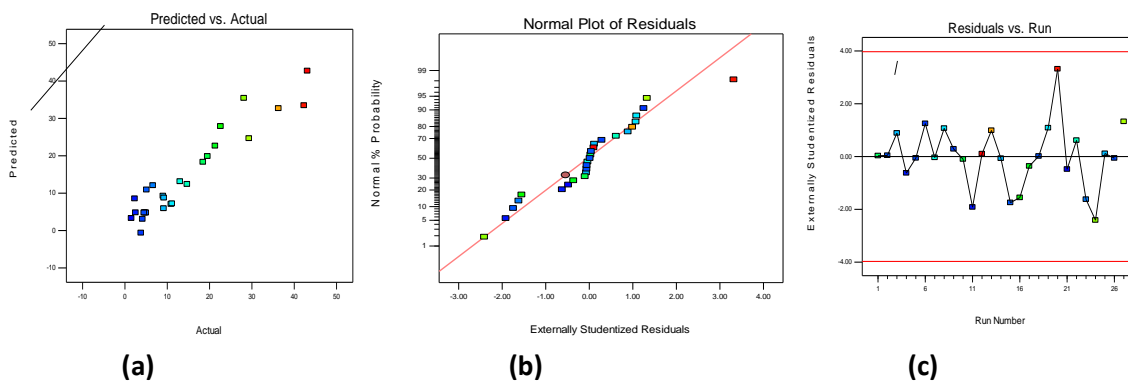
El modelo presenta un  $R^2= 0,9053$  que muestran una buena correlación entre la respuesta y las variables independientes con una desviación estandar de 5,58 y un coeficiente de variación de

39,38% que muestra un grado alto de precisión y muy buena confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 10,415 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.15) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido nítrico.

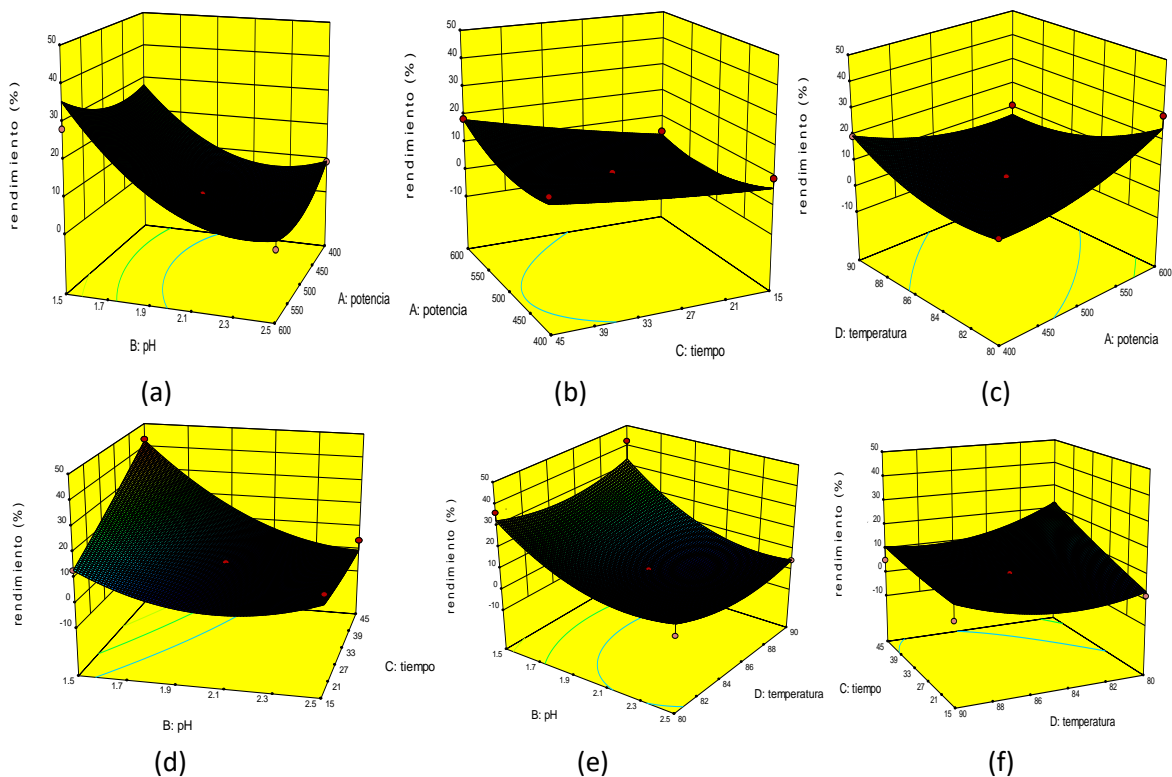
$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & +1035,34333 + 0,85850 * \text{potencia} - 51,01667 * \text{pH} + 6,75311 * \text{tiempo} \\
 & - 29,751 * \text{temperatura} - 0,06 * \text{potencia} * \text{pH} + 1,46167E - 3 * \text{potencia} \\
 & * \text{tiempo} - 0,014350 * \text{potencia} * \text{temperatura} - 1,24733 * \text{pH} * \text{tiempo} \\
 & - 0,803 * \text{pH} * \text{temperatura} - 0,056667 * \text{tiempo} * \text{temperatura} + 4,45125E \\
 & - 4 * \text{potencia}^2 + 40,515 * \text{pH}^2 + 3,16111E - 3 * \text{tiempo}^2 + 0,23475 \\
 & * \text{temperatura}^2
 \end{aligned}$$

#### Ec. 4.15



**Figura 4.30** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, naranja, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.30 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado se ajustan adecuadamente a los valores experimentales (a). El % de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura 4.30(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de  $(\pm 3)$ .



**Figura 4.31** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, naranja, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f)

Se observa que los mejores tratamientos corresponden a los que tienen pH 1,52, 81,9°C, 32,9 min y 600 W con un rendimiento de 44,52% y una conveniencia de 1,0.

En la Tabla 4.30 se observan los datos para comparar las soluciones utilizadas como extractantes, estableciendo que las mejores condiciones de extracción se encuentran con el ácido cítrico y ácido clorhídrico, los cuales son similares a los rendimientos reportados por diferentes autores en la Tabla 4.1; sin embargo, el mayor rendimiento se obtiene con ácido cítrico, el cual debido a la cantidad de ácido que se debe utilizar para lograr el pH óptimo (1,5) hace que suceda ruptura de enlaces que facilitan la digestión de la muestra o un aumento de la capacidad de hidrólisis principalmente de la protopectina a forma soluble de pectina.

**Tabla 4.30** Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de naranja, calentamiento microondas

Variables	Por rendimiento
-----------	-----------------

	HCl	HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Rendimiento, %	12,15	8,43	44,52
pH	1,56	2,3	1,52
Tiempo, min	33,18	45,0	32,9
Temperatura, °C	88,0	90,0	81,9
Potencia, W	600	600	600
D.E, %	70,1	50,4	19,4
R <sup>2</sup>	0,76	0,854	0,9053

#### 4.3.2.2. Mango (*Mangifera Indica*)

Los resultados de la extracción con ácido clorhídrico 0,5 M se presentan en la Tabla 4.31.

**Tabla 4.31** Rendimiento de pectinas a partir de mango Vallenato finca La Estancia, hidrólisis ácida con diferentes ácidos, 0,5 N y microondas

Corrid a	Pot, W	pH	t, min	T, °C	HCl		HNO <sub>3</sub>		C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	
					Rexp, %	D.E., %	Rexp, %	D.E., %	Rexp, %	D.E., %
1	500	2	45	90	20,60±2,3	69,02±3,3	17,0±3,3	56,9±3,3	14,25±2,2	46,39±4,3
2	500	1,5	30	80	11,26±1,3	32,15±2,8	21,3±1,73	46,6±2,9	21,75±3,3	8,8±1,3
3	500	1,5	30	90	13,76±1,3	33,15±3,6	18,8±2,3	51,7±4,8	23,3±3,3	29,8±4,6
4	600	1,5	30	85	26,40±3,3	62,13±8,1	22,4±1,7	45,5±5,4	27,0±3,3	48,8±8,73
5	400	2	30	90	10,25±1,1	56,71±2,6	15,08±3,1	85,92±7,3	14,5±3,9	61,7±6,9
6	600	2,5	30	85	15,71±0,9	68,26±4,1	1,3±0,3	73,5±6,4	14,8±4,1	32,1±6,4
7	500	2	15	90	30,10±4,2	65,02±3,8	17,2±2,3	85,4±7,5	31,1±4,4	49,5±4,3
8	500	2	30	85	16,77±2,8	75,00±4,7	19,17±4,3	66,0±4,73	24,0±6,4	32,7±7,33
9	400	2	30	80	3,14±2,3	87,33±3,3	15,4±2,8	73,±6,4	17,3±0,7	37,1±5,3
10	400	2	45	85	9,0±0,8	85,6±5,8	11,7±1,6	72,1±8,4	22,2±1,7	43,5±6,13
11	600	2	15	85	7,32±0,4	47,33±2,3	25,3±3,6	85,4±6,4	24,1±3,8	27,3±3,1
12	400	2,5	30	85	14,61±3,9	71,26±3,9	17,7±2,9	71,6±3,3	10,0±2,7	76,8±8,3
13	500	2	30	85	13,57±2,9	66,00±5,3	19,71±3,0	59,75±6,4	22,3±0,6	30,0±1,3
14	500	2	30	85	14,60±2,7	70,17±7,6	18,42±2,8	78,50±6,3	22,7±6,5	33,7±2,8
15	600	2	30	80	11,5±1,13	52,15±2,3	27,8±3,1	77,9±8,3	34,3±3,4	32,1±1,9
16	500	2	45	80	1,4±2,3	68,50±6,7	22,3±1,9	80,5±9,7	15,1±0,6	47,8±6,1
17	600	2	30	90	9,86±1,23	86,47±9,6	16,05±1,8	74,37±5,3	31,8±4,1	56,1±9,2

18	500	2,5	30	80	2,8±0,5	74,3±6,43	1,2±0,1	83,1±6,5	3,3±0,3	83,4±9,4
19	500	1,5	45	85	24,60±1,3	62,83±5,3	18,2±4,3	55,7±4,7	78,2±8,4	44,1±5,3
20	500	1,5	15	85	16,60±1,3	66,83±8,3	17,6±1,8	69,9±8,3	66,1±5,6	55,7±5,9
21	400	2	15	85	4,3±1,2	73,6±6,7	11,9±2,1	81,2±7,4	19,2±5,8	60,8±8,1
22	500	2,5	30	90	8,6±1,5	48,4±4,2	9,3±0,9	47,3±4,3	10,98±1,1	60,1±7,6
23	500	2,5	15	85	5,1±0,7	51,17±5,3	2,3±0,3	54±6,5	1,3±0,2	85,4±9,1
24	600	2	45	85	10,18±2,3	53,45±9,1	8,01±1,8	49,0±5,6	27,1±1,9	23,5±2,3
25	500	2,5	45	85	14,77±2,1	85,00±3,9	4,3±0,6	57,6±6,4	18,5±2,7	54,5±5,1
26	400	1,5	30	85	11,8±1,7	74,85±2,8	16,0±6,5	55,3±7,4	20,5±3,1	16,1±1,9
27	500	2	15	80	8,7±1,3	68,67±6,5	19,4±4,6	51,5±4,3	27,2±0,6	36,2±3,4

**a. Ácido clorhídrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.32 muestra un F-value de 0,89 indicando que el modelo no es significativo con respecto al ruido; con un 58,68% que F-value pueda ocurrir debido al ruido. Ninguna de las variables reporta significancia ya que los p son mayores que 0,05.

**Tabla 4.32** Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido clorhídrico. Calentamiento con microondas

Fuente	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Valor medio cuadrado	F
Modelo	658,91	14	47,07	0,89
A-potencia	64,73	1	64,73	1,22
B-pH	152,87	1	152,87	2,89
C-tiempo	5,92	1	5,92	0,11
D-temperatura	246,34	1	246,34	4,66
A*B	45,56	1	45,56	0,86
A*C	0,85	1	0,85	0,016
A*D	19,14	1	19,14	0,36
B*C	0,70	1	0,70	0,013
B*D	2,72	1	2,72	0,052
C*D	1,21	1	1,21	0,023
A <sup>2</sup>	45,25	1	45,25	0,86
B <sup>2</sup>	6,22	1	6,22	0,12
C <sup>2</sup>	1,84	1	1,84	0,035



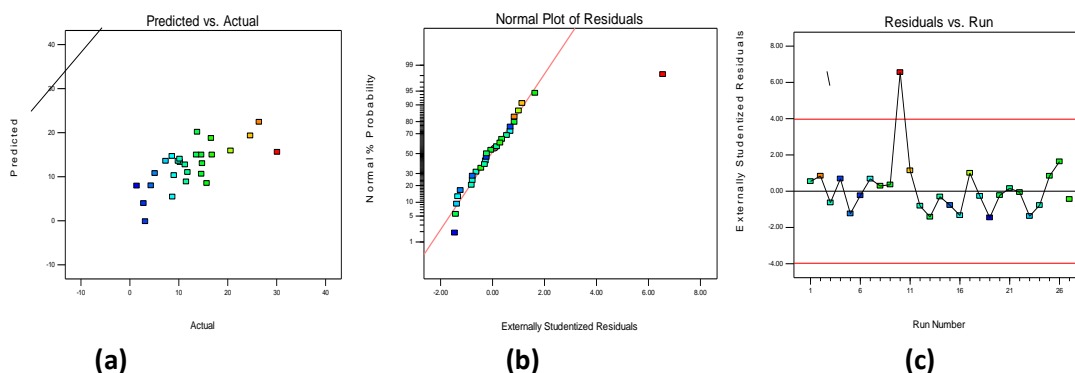
D <sup>2</sup>	53,78	1	53,78	1,02
Residual	634,26	12	52,85	
Falta de ajuste	628,92	10	62,89	23,57
Error puro	5,34	2	2,67	
Cor Total	1293,17	26		

El modelo presenta un  $R^2 = 0,5095$  que muestran una muy baja correlación entre la respuesta y las variables independientes con una desviación estandar de 7,27% y un coeficiente de variación de 58,2% que bajo grado de precisión y baja confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 4,164 mayor que 4, indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.16) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido clorhídrico.

$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & -1253,67917 + 0,83059 * \text{potencia} - 20,38167 * \text{pH} + 0,86894 * \text{tiempo} \\
 & + 24,24650 * \text{temperatura} - 0,067500 * \text{potencia} * \text{pH} - 3,06667E - 4 \\
 & * \text{potencia} * \text{tiempo} - 4,37500E - 3 * \text{potencia} * \text{temperatura} + 0,055667 \\
 & * \text{pH} * \text{tiempo} + 0,33 * \text{pH} * \text{temperatura} - 7,33333E - 3 * \text{tiempo} \\
 & * \text{temperatura} - 2,91292E - 4 * \text{potencia}^2 + 4,31833 * \text{pH}^2 - 2,61296E - 3 \\
 & * \text{tiempo}^2 - 0,12702 * \text{temperatura}^2.
 \end{aligned}$$

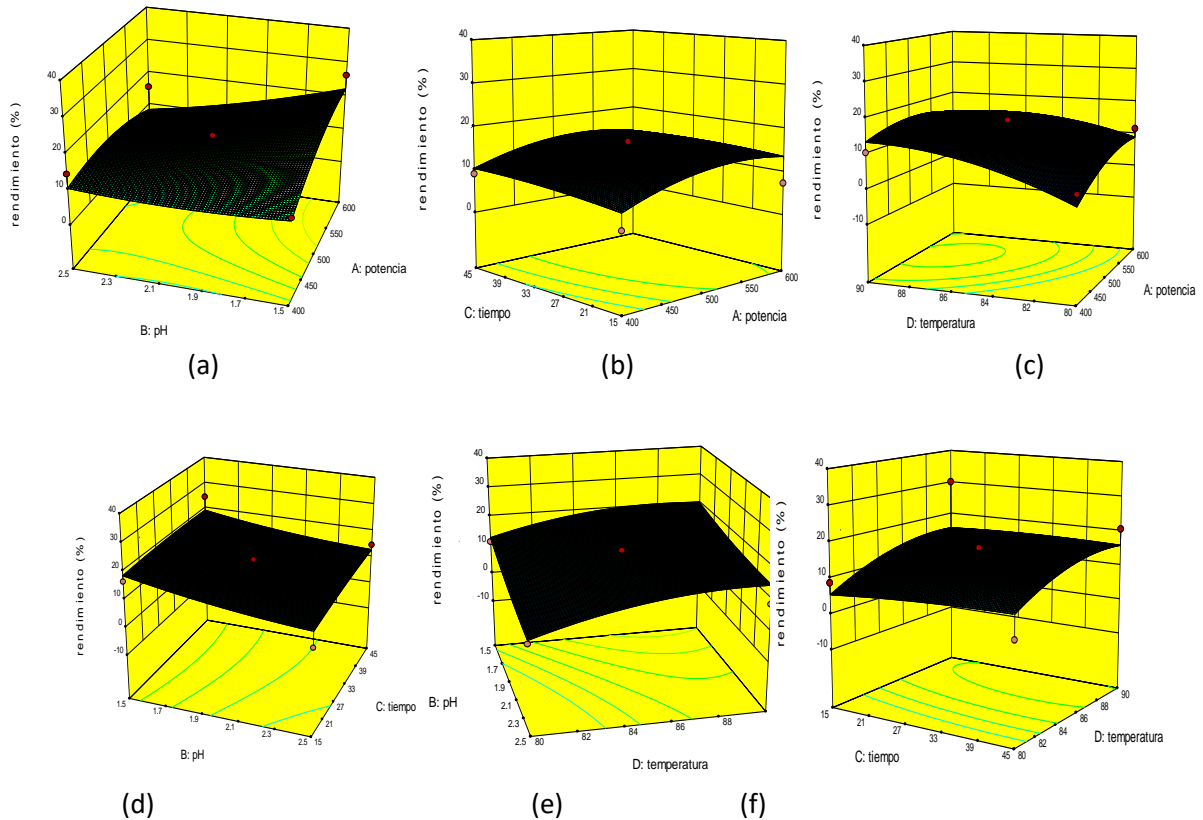
#### Ec. 4.16



**Figura 4.32** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.32, indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado no se ajustan adecuadamente a los valores experimentales (a). El % de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura. 4.32(c) de los residuales para

facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).



**Figura 4.33** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido clorhídrico, mango, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f)

De acuerdo a la Figura 4.33 (a), se observa que el mayor rendimiento se logra a 600 W y pH de 1,5; sin embargo con respecto a la Figura 4.33 (b) y (c), la potencia aumenta hasta 500 W y disminuye después. A 15 minutos y pH de 1,5 y 86°C se obtienen los mejores rendimientos (d y f). El valor optimizado se obtiene a pH 1,5, 86,5°C, 26,36 min y 588,44 W con un rendimiento de 22,67% y una conveniencia de 0,741

**b. Ácido nítrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.33 muestra un valor de F de 3,59 indicando que el modelo es significativo con respecto al ruido; con solo 1,63% que el valor F pueda ocurrir debido al ruido. Las variables pH, potencia por pH y  $pH^2$  son significativas ya que  $p < 0,05$ .

**Tabla 4.33** Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido nítrico. Calentamiento con microondas

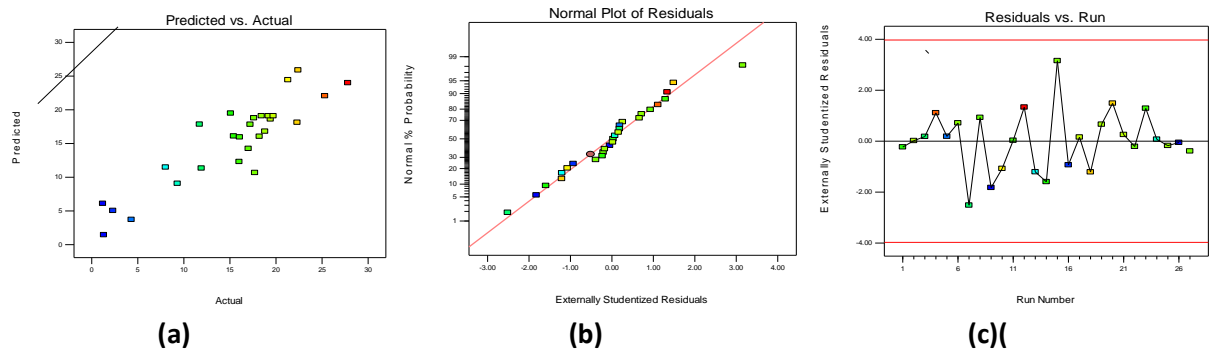
Fuente	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Model	1041,42	14	74,39	3,59	0,0163
A-potencia	14,26	1	14,26	0,69	0,4232
B-pH	509,60	1	509,60	24,57	0,0003
C-tiempo	12,38	1	12,38	0,60	0,4547
D-temperatura	16,26	1	16,26	0,78	0,3933
A*B	129,96	1	129,96	6,27	0,0278
A*C	73,02	1	73,02	3,52	0,0851
A*D	32,66	1	32,66	1,57	0,2334
B*C	0,49	1	0,49	0,024	0,8804
B*D	28,09	1	28,09	1,35	0,2671
C*D	2,40	1	2,40	0,12	0,7395
A <sup>2</sup>	4,01	1	4,01	0,19	0,6678
B <sup>2</sup>	170,10	1	170,10	8,20	0,0143
C <sup>2</sup>	34,58	1	34,58	1,67	0,2210
D <sup>2</sup>	2,30	1	2,30	0,11	0,7450
Residual	248,89	12	20,74		
Falta de ajuste	248,05	10	24,81	59,10	0,0167
Error puro	0,84	2	0,42		
Cor Total	1290,31	26			

El modelo presenta un  $R^2 = 0,8071$  que muestran una buena correlación entre la respuesta y las variables independientes con una desviación estandar de 4,55% y un coeficiente de variación de 29,64 que indica un buen grado de precisión y confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 7,198 mayor que 4 indica una buena señal o que el modelo puede usarse para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.17) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido nítrico.

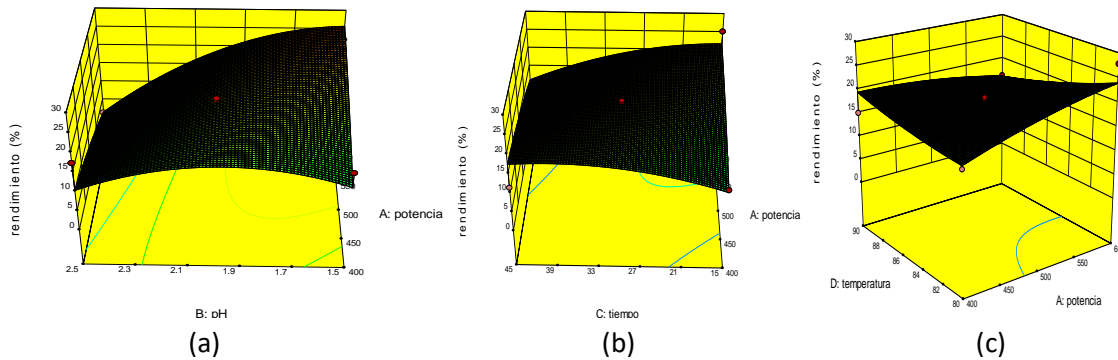
$$\begin{aligned}
 \text{Rendimiento} = & -113,99958 + 0,89687 * \text{potencia} + 42,82667 * \text{pH} + 2,82044 * \text{tiempo} \\
 & - 3,64783 * \text{temperatura} - 0,11400 * \text{potencia} * \text{pH} - 2,84833E - 3 \\
 & * \text{potencia} * \text{tiempo} - 5,71500E - 3 * \text{potencia} * \text{temperatura} + 0,046667 \\
 & * \text{pH} * \text{tiempo} + 1,06 * \text{pH} * \text{temperatura} - 0,010333 * \text{tiempo} \\
 & * \text{temperatura} - 8,675E - 5 * \text{potencia}^2 - 22,59 * \text{pH}^2 - 0,011317 * \text{tiempo}^2 \\
 & + 0,026250 * \text{temperatura}^2
 \end{aligned}$$

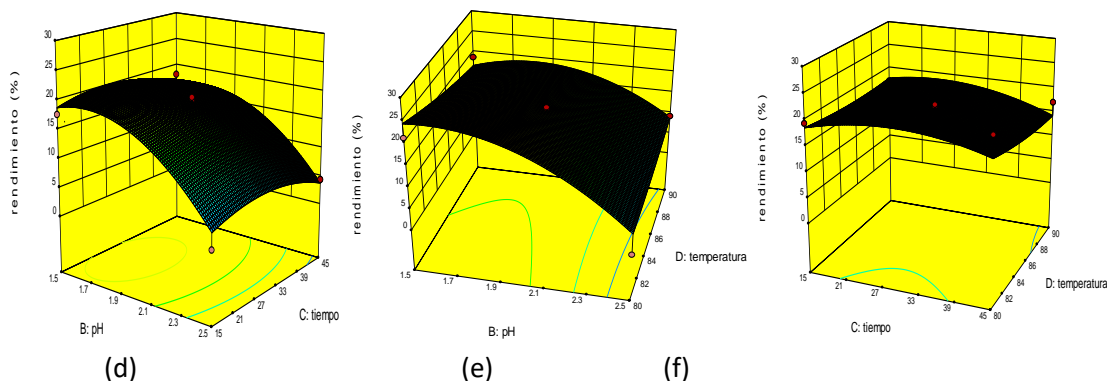
**Ec. 4.17**



**Figura 4.34** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.34, indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado se ajustan a los valores experimentales (a). El porcentaje de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuye normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura 4.34(c) de los residuales para facilitar el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos están dentro de los límites de ( $\pm 3$ ).





**Figura 4.35** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido nítrico, mango, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f)

El valor optimizado se obtiene a pH 1,90, 80,1°C, 28,15 min y 593,62 W con un rendimiento de 28,16% y una conveniencia de 1,0

**c. Ácido cítrico.** El análisis de varianza que se presenta en la Tabla 4.34 muestra un F-value de 1,01 indicando que el modelo no es significativo con respecto al ruido; con 49,99% que el valor F pueda ocurrir debido al ruido. Solo la variable pH es significativa ya que  $p < 0,05$ .

**Tabla 4.34** Anova para modelo de superficie de respuesta cuadrática con rendimiento de pectina extraída de cáscara de mango con ácido cítrico. Calentamiento con microondas

Fuente	Suma de cuadrados	Grado de libertad	Valor medio cuadrado	F	p<0,05
Modelo	3641,14	14	260,08	1,01	0,4999
A-potencia	255,76	1	255,76	0,99	0,3390
B-pH	2639,44	1	2639,44	10,23	0,0076
C-tiempo	3,36	1	3,36	0,013	0,9110
D-temperatura	4,06	1	4,06	0,016	0,9022
A*B	0,72	1	0,72	2,801x 10 <sup>-3</sup>	0,9587
A*C	1,819x10 <sup>-12</sup>	1	1,819E-012	7,052x10 <sup>-15</sup>	1,0000
A*D	0,022	1	0,022	8,723x10 <sup>-5</sup>	0,9927
B*C	6,50	1	6,50	0,025	0,8765
B*D	9,39	1	9,39	0,036	0,8518

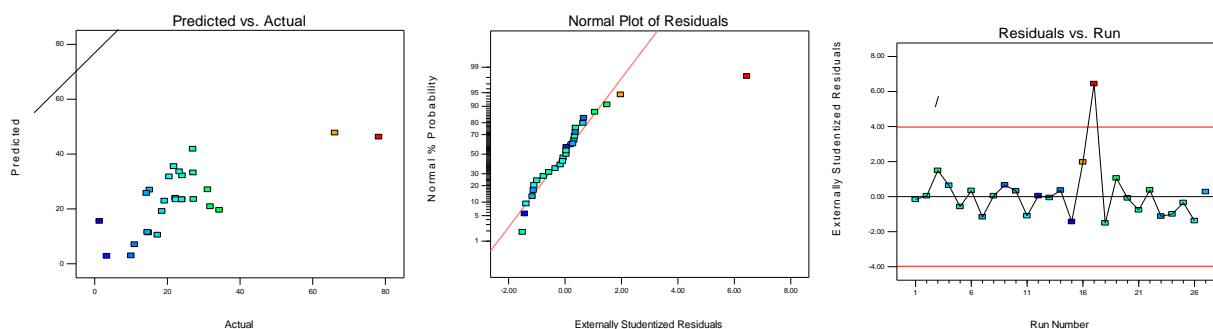
C*D	5,64	1	5,64	0,022 0,8849
A <sup>2</sup>	41,17	1	41,17	0,16 0,6965
B <sup>2</sup>	9,55	1	9,55	0,037 0,8507
C <sup>2</sup>	293,27	1	293,27	1,14 0,3073
D <sup>2</sup>	134,31	1	134,31	0,52 0,4844
Residual	3095,15	12	257,93	
Falta de ajuste	3093,22	10	309,32	321,10 0,0031
Error puro	1,93	2	0,96	
Cor Total	6736,28	26		

El modelo presenta un  $R^2 = 0,5405$  que muestran una muy baja correlación entre la respuesta y las variables independientes con una desviación estandar de 16,06% y un coeficiente de variación de 67,31% que es un bajo grado de precisión y baja confianza de los experimentos realizados. El valor de precisión adecuada de 3,756 menor que 4, indica una mala señal o que el modelo puede usarse limitadamente para navegar en el espacio del diseño.

La Ecuación (4.18) representa el efecto en el rendimiento de las variables de extracción con ácido clorhídrico.

$$\begin{aligned} \text{Rendimiento} = & -1348,05167 + 0,32825 * \text{potencia} - 104,02333 * \text{pH} - 0,93633 * \text{tiempo} + \\ & 33,415 * \text{temperatura} - 8,5E - 3 * \text{potencia} * \text{pH} + 3,36594E - 17 * \text{potencia} * \text{tiempo} + \\ & 1,5E - 4 * \text{potencia} * \text{temperatura} + 0,17 * \text{pH} * \text{tiempo} + 0,61300 * \text{pH} * \text{temperatura} - \\ & 0,015833 * \text{tiempo} * \text{temperatura} - 2,77833E - 4 * \text{potencia}^2 + 5,35167 * \text{pH}^2 + 0,032957 * \\ & \text{tiempo}^2 - 0,20073 * \text{temperatura}^2 \end{aligned}$$

#### Ec. 4.18



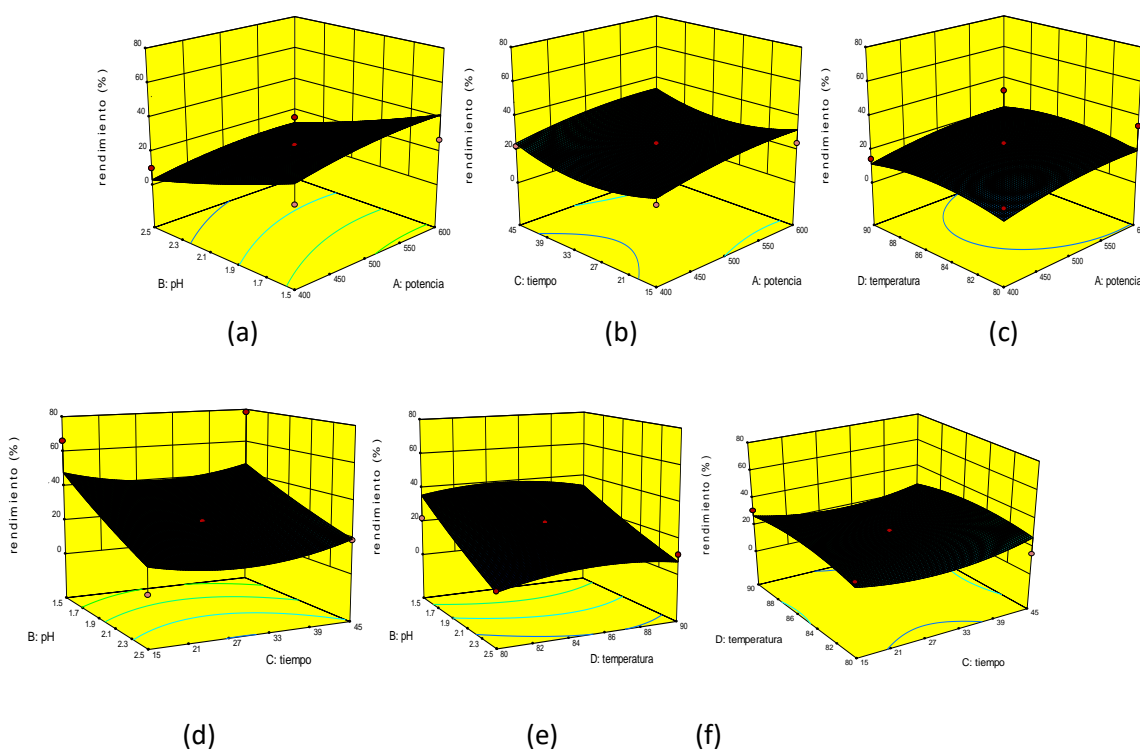
(a)

(b)

(c)

**Figura 4.36** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, mango, microondas. Valor predicho vs actual (a), probabilidad normal (b) y residuales (c)

Los gráficos de diagnóstico mostrados en la Figura 4.36 indican que los valores predichos obtenidos a partir del modelo desarrollado no se ajustan a los valores experimentales (a). El % de probabilidad normal para los residuos (b) se distribuyen normalmente en la recta indicando baja desviación de la varianza y la Figura 4.36(c) de los residuales no facilita el entendimiento del ajuste del modelo desarrollado cuyos datos deben estar dentro de los límites de  $(\pm 3)$ .



**Figura 4.37** Efecto de las variables del proceso en el rendimiento de la pectina extraída con ácido cítrico, mango, microondas. Potencia vs pH (a), potencia vs tiempo (b), potencia vs temperatura (c), tiempo vs pH (d), temperatura vs pH (e) y tiempo vs temperatura (f)

El valor optimizado se obtiene a pH 1,50, 85,13°C, 15 min y 591,6 W con un rendimiento de 50,05% y una conveniencia de 0,634. En la Tabla 4.35, se observan los datos para comparar las soluciones utilizadas como extractantes, estableciendo que las mejores condiciones de extracción se encuentran con el ácido cítrico y ácido nítrico, pero el ácido cítrico es difícil de utilizar por la cantidad de ácido que se debe utilizar para lograr el pH óptimo (1,5) que hace que suceda ruptura

de enlaces que facilitan la digestión de la muestra evidenciado en la baja esterificación. Además, no hubo significancia para el modelo utilizado con ácido clorhídrico y el ácido cítrico. Siendo los rendimientos para ácido nítrico similar a lo encontrado por otros autores con mango en calentamiento convencional pues no hay reportes de mango con calentamiento por microondas. Se identifica el uso del ácido nítrico como el adecuado para obtener buenos rendimientos de pectina de alta esterificación.

**Tabla 4.35** Consolidado de optimización a diferentes ácidos para cáscara de mango, calentamiento microondas

Variables	Por rendimiento		
	HCl	HNO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>
Rendimiento, %	22,67	28,16	50,05
pH	1,5	1,9	1,5
Tiempo, min	26,36	28,15	15
Temperatura, °C	86,5	80,1	85,13
Potencia, W	588,4	593,62	591,6
D.E, %	62,1	77,9	32,0

### 4.3.3. Análisis macromolecular de pectinas extraídas y optimizadas

#### 4.3.3.1. Cáscaras de naranja Valencia

**Tabla 4.36** Comparación de calidad de pectina obtenida de cáscaras de naranja con diferentes formas de calentamiento (Durán y Villa, 2014)

	Calentamiento convencional (CH)	Calentamiento microondas (MH)	Referencia (Yapó et al., 2007)
GalA (%mol)	44,9	55,1	54,4
Ramnosa (%mol)	5,8	4,0	1,6
Arabinosa (%mol)	14,4	14,3	13,5
Galactosa (%mol)	13,6	8,5	3,5
Xilosa (%mol)	5,7	4,0	0,1
Glucosa (%mol)	13,1	11,5	2,7
Fucosa (%mol)	0,5	0,3	n.d



Manosa (%mol)	2,0	2,2	n.d
Ácidoglucurónico (%mol)	n.d	n.d	-
Peso molecular (kDa)	5-10	>200	
Grado de esterificación (%)	60,6	54,1	65,1
Rendimiento (%)	6,3	15,3	27,3

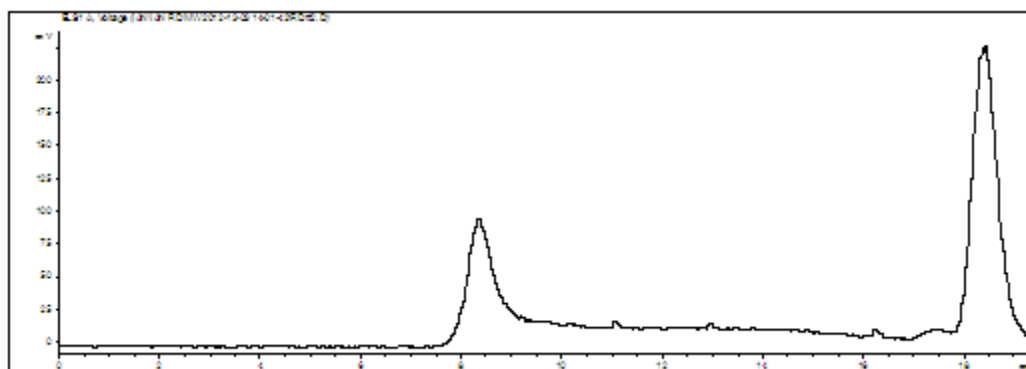
---

n.d.no detectado

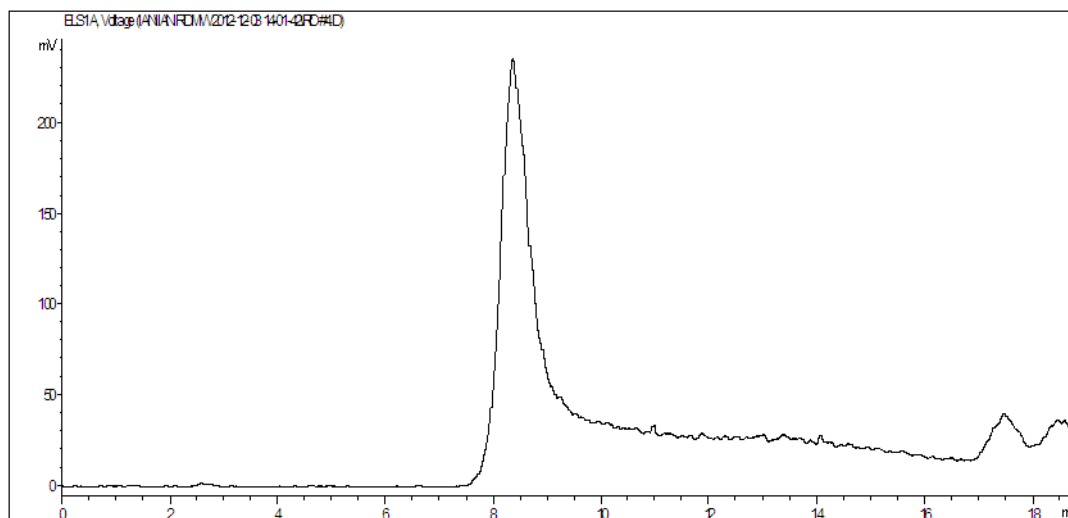
De la Tabla 4.36 se puede inferir que el calentamiento microondas (MH) es más suave para la región HG, pues su contenido de GaIA es mayor que con calentamiento convencional (CH) y es similar a lo propuesto en literatura (Voragen et al., 2009) (Wolf et al., 2009). La región RGI es aproximadamente de 33,8 y de 26,8% (suma de azúcares) para CH y MH respectivamente, y se encuentra dentro del rango de 20-35% planteado por (Wolf et al., 2009) (Deng et al., 2006). En RGII, predomina la glucosa, seguido de manosa y la fucosa con un porcentaje cerca de 15,6 y 14,0% para CH y MH, respectivamente. El contenido de xilosa (región XGA) es mayor en CH que MH con un valor cercano de 5,7 y 4,0 respectivamente, predominando la región HG, seguido por RGI y después por RGII similar a lo reportado por otros autores (Hellin et al., 2005) (Thibault et al., 1993) y que la hidrólisis es menor con CH cuyo valor de esterificación del ácido galacturónico es mayor que el obtenido por MH; aunque el rendimiento es mucho mayor en el MH que con CH y se observa en el peso molecular; indicando tal vez que el efecto sobre las uniones glicosidas o  $\beta$ -eliminación es inferior en MH. Estas pectinas tiene su mayor contenido de D-GaIA, seguido de galactosa, arabinosa y glucosa similar a lo planteado Vincken et al.(2003).

El peso molecular de las dos muestras de naranja se compone principalmente de ácido galacturónico con otros monosacáridos menores también detectados, Figura 4.38 y Figura 4.39. La muestra con CH tiene un 76% (Figura 4.38) y con MH tiene 42% de carbohidratos (Figura 4.39). Las muestras parecen consistir en un polímero con una amplia gama de tamaños moleculares. En primer lugar hay un pico que eluye desde el principio. Este pico tiene un gran peso molecular que está fuera del rango de tamaño de la columna (mayor que 200 kDa). Entonces hay un pico ancho que representa el polímero de tamaños entre 200 kDa y 10 kDa y finalmente, hay un pico que eluye alrededor de 18 minutos que indica componentes de peso molecular muy pequeño, tal como la sal o monosacáridos. En CH el gráfico es ligeramente desplazado de modo que la mayoría de la muestra es de peso molecular alto. Concluyendo que esta muestra está entre 5 a 10 kDa y la muestra MH, es de un material compuesto de muy alto peso molecular, que tiene la mayoría de la muestra

fuera del rango de la columna en el extremo superior, que indica un gran peso molecular promedio de más de 200 kDa.



**Figura 4.38** Distribución peso molecular de pectina de naranja extraída con calentamiento convencional



**Figura 4.39** Distribución peso molecular pectina de naranja extraída con calentamiento por microondas

Los resultados del análisis de uniones glicosiladas (Tabla 4.37) muestra numerosos picos que representan los diferentes monosacáridos detectadas en la composición, priorizando residuos 4 unidos a Galactopiranosil (4-Gal), residuos 4 unido a Manopiranosil (4-Man), residuo 4 unido a Glucopiranosil (4-Glc) con 16,5, 14,2 y 11,4% respectivamente por calentamiento convencional y residuo 4 unido a Galactopiranosil (4-Gal), residuo 4 unido a Glucopiranosil (4-Glc) y residuo Terminal Arabinofuranosil (t-Araf) con 14,3, 14 y 12% respectivamente para microondas, cuyos valores son similares en los dos tipos de extracciones y corresponden básicamente a RGII (Mohnen, 2002 y 2008).

**Tabla 4.37** Uniones glicosiladas presentes en pectina extraída de naranja

Uniones glicosiladas		Naranja, CH %	Uniones glicosiladas		Naranja, CM%
Residuo	Terminal		Residuo	Terminal	
Rhamnopiranosil (t-Rha)		5,9	Rhamnopiranosyl (t-Rha)		5,5
Residuo	Terminal		Residuo	Terminal	
Arabinofuranosil (t-Araf)		6,0	Arabinofuranosil (t-Araf)		12,0
Residuo Terminal Fucopiranosil (t-Fuc)		0,4	Residuo Terminal Fucopiranosil (t-Fuc)		1,0
Residuo Terminal Arabinopiranosil (t-Ara)		1,9	Residuo Terminal Arabinopiranosil (t-Ara)		1,3
Residuo Terminal Xilopiranosil (t-Xyl)		0,7	Residuo Terminal Xilopiranosil (t-Xyl)		0,8
Residuo 2 unido Rhamnopiranosil (2-Rha)		3,8	Residuo 2 unido Rhamnopiranosil (2-Rha)		3,3
Residuo Terminal Mannopiranosil (t-Man)		0,6	Residuo Terminal Mannopiranosil (t-Man)		0,7
Residuo Terminal Glucopiranosil (t-Glc)		4,4	Residuo Terminal Glucopiranosil (t-Glc)		4,5
3 Residuo unido Arabinofuranosil (3-Araf)		0,6	Residuo 3 unido Arabinofuranosil (3-Araf)		1,3
Residuo Terminal Galactofuranosil (t-Galf)		0,4	Residuo Terminal Galactofuranosil (t-Galf)		3,9
Residuo Terminal Galactopiranosil (t-Gal)		4,6	Residuo Terminal Galactopiranosil (t-Gal)		0,4
Residuo Terminal ácido Galacturonico (t-GalA)		0,6			
Residuo 4 unido Arabinopiranosil o Residuo 5 unido Arabinofuranosil (4-Araf o 5-Araf)		4,6	Residuo 4 unido Arabinopiranosil o Residuo 5 unido Arabinofuranosil (4-Araf o 5-Araf)		8,0
Residuo 4 unido xylopiranosil (4-Xyl)		4,6	Residuo 4 unido xylopiranosil (4-Xyl)		4,8
Residuo 2,3 unido Rhamnopiranosil (2,3-Rha)		0,1			
Residuo 2,4 unido Rhamnopiranosil (2,4-Rha)		1,2	Residuo 2,4 unido Rhamnopiranosil (2,4-Rha)		0,9
Residuo 4 unido mannopiranosil (4-Man)		14,2	Residuo 4 unido mannopiranosil (4-Man)		8,7
Residuo 2 unido Galactopiranosil (2-Gal)		0,6	Residuo 2 unido Galactopiranosil (2-Gal)		0,5

Residuo 6 unido Glucopiranosil (6-Glc)	6,6	Residuo 6 unido Glucopiranosil (6-Glc)	6,9
Residuo 4 unido Galactopiranosil (4-Gal)	16,5	Residuo 4 unido Galactopiranosil (4-Gal)	14,0
Residuo 4 unido acido Galacturonicoe (4-Gal A)	4,0	Residuo 4 unido acido Galacturonicoe (4-Gal A)	3,4
Residuo 4 unido Glucopiranosil (4-Glc)	11,4	Residuo 4 unido Glucopiranosil (4-Glc)	14,3
Residuo 2,4 unido Xylopyranosyl (2,4-Xyl)	0,5	Residuo 2,4 unido Xylopyranosyl (2,4-Xyl)	0,5
Residuo 6 unido Galactopiranosil (6-Gal)	0,9		
Residuo 3,4 unido Galactopiranosil (3,4-Gal)	0,5		
Residuo 2,3,4 unido Arabinopiranosil (2,3,4-Ara)	0,3	Residuo 2,3,4 unido Arabinopiranosil (2,3,4-Ara)	0,7
Residuo 2,4 unido Galactopiranosil (2,4-Gal)	0,5	Residuo 2,4 unido Galactopiranosil (2,4-Gal)	0,4
Residuo 2,4 unido ácido Galacturónico (2,4-Gal A)	0,2	Residuo 2,4 unido ácido Galacturónico (2,4-Gal A)	0,1
Residuo 4,6 unido Mannopiranosil (4,6-Man)	1,6	Residuo 4,6 unido Mannopiranosil (4,6-Man)	0,7
Residuo 4,6 unido Glucopiranosil (4,6-Glc)	0,7	Residuo 4,6 unido Glucopiranosil (4,6-Glc)	1,2
Residuo 4,6 union Galactopiranosil (4,6-Gal)	0,7		
Residuo 3,6 unido Galactopiranosil (3,6-Gal)	0,2		

En el análisis infrarrojo (Figuras 4.40 y 4.41) se identificaron claramente los picos correspondientes al OH, éster, éster metilado y residuos de ácido galacturónico, siendo de mayor valor de absorbancia y picos más definidos en la muestra calentada por microondas. El pico de O-CH<sub>3</sub> es más definido en CH que en MH, lo cual concuerda con los mayores valores de DE con CH que con MH.

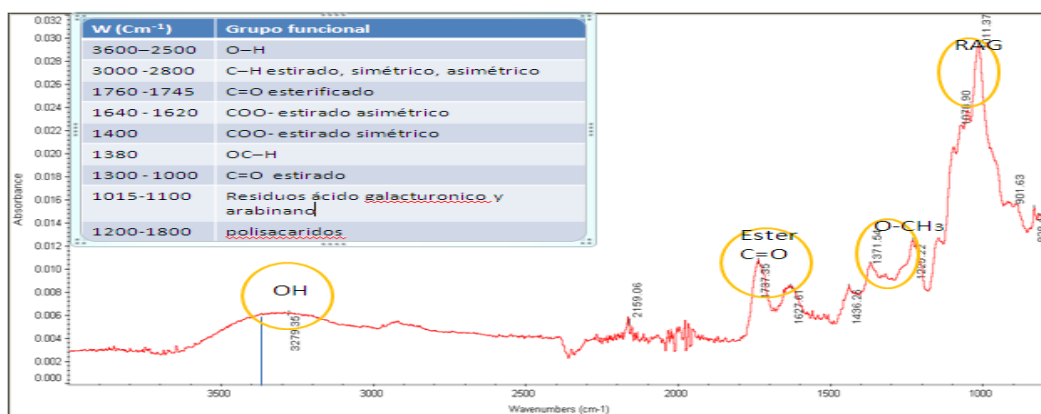


Figura 4.40 Infrarrojo de pectina de naranja calentamiento convencional

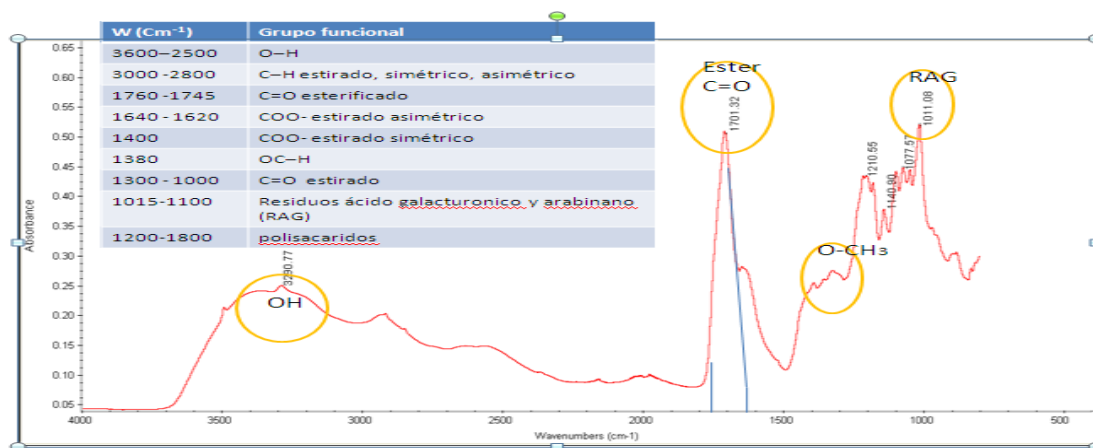


Figura 4.41 Infrarrojo de pectina de naranja calentamiento microondas.

#### 4.3.3.2. Cáscaras de mango Vallenato

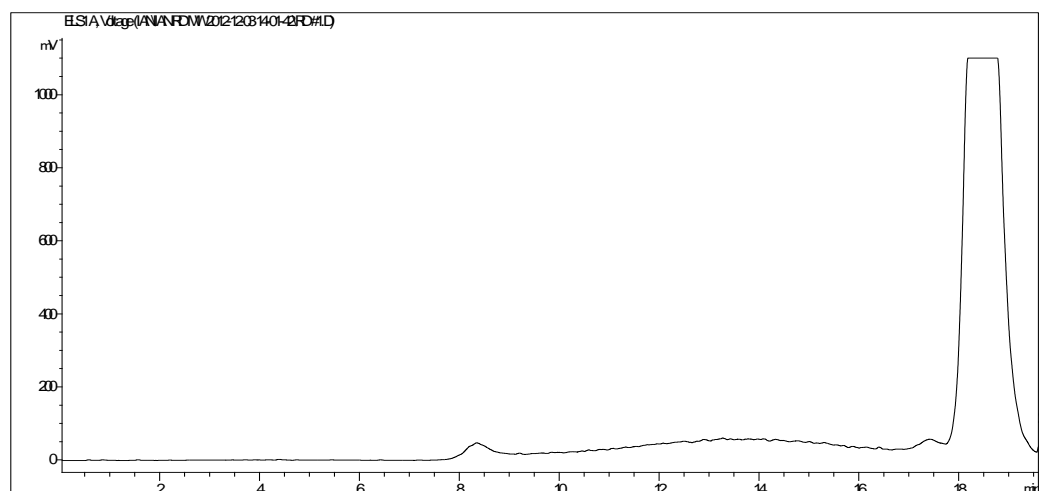
Tabla 4.38 Comparación de calidad de pectina obtenida de cáscaras de mango a diferentes formas de calentamiento (Durán y Villa, 2013)

	Calentamiento convencional, CH	Calentamiento microondas, CM	Referencia (Koubala et al., 2007)
GalA (%mol)	14,4	13,5	10,4
Ramnosa (%mol)	1,2	1,6	0,51
Arabinosa (%mol)	11,3	14,6	5,77
Galactosa (%mol)	13,2	23,5	6,56

Xilosa (%mol)	2,3	3,2	1,29
Glucosa (%mol)	57,1	42,5	20,4
Fucosa (%mol)	0,3	0,3	
Manosa (%mol)	0,3	0,8	2,42
Ácido Glucurónico (%mol)	n.d.	n.d	-
Rendimiento %	17,17	14,84	15,3
Grado de esterificación (%)	83,3	74,3	52,0
Peso molecular (kDa)	< 5	20-25	245

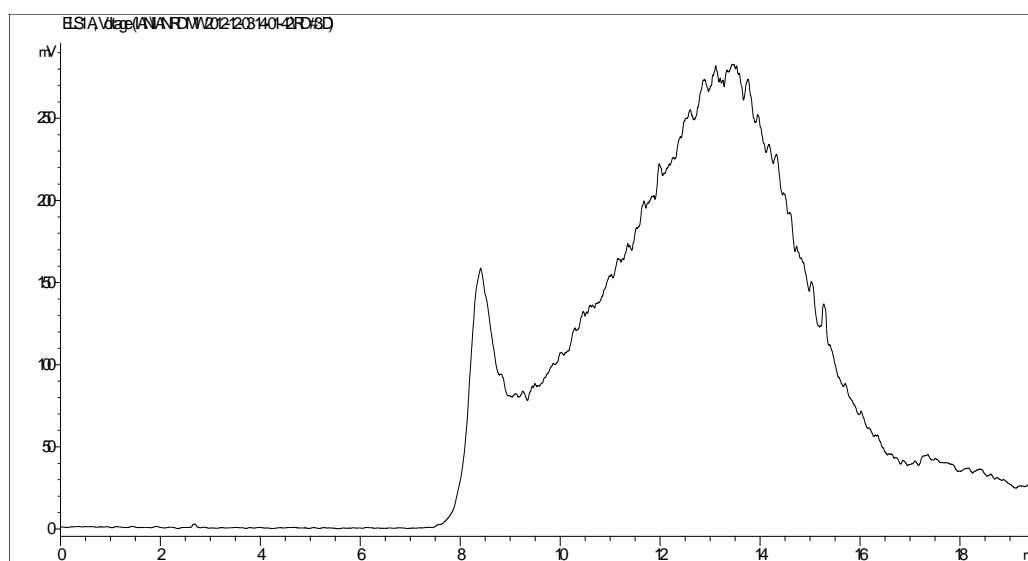
De acuerdo a la Tabla 4.38 las muestras contienen principalmente glucosa en ambos tratamientos siendo mayor en CH, con cantidades más pequeñas de los otros azúcares detectados y un poco más del doble de lo obtenido con mango variedad mango (Koubala et al., 2007). Se nota que la región HG es pequeña y en primera instancia se diría que prima la región RGII; sin embargo, el valor es muy grande y podría deberse a contaminación con almidón o glucosa adherido a la cáscara que no fue retirado (Contreras-Esquivel et al., 2006), ya que el estado en que se utilizó el mango en este trabajo, el contenido mayoritario es el de glucosa (Sirisakulwat et al., 2008).

La región RGI es aproximadamente de 25,7% y de 41,3% para CH y MH respectivamente, similar al rango de 20-35% planteado por Wolf et al. (2009) y Deng et al. (2006), presentando diferencia básicamente en el contenido de galactosa, lo que indica que el MH destruye mucho menos la ramificación de galactosa unidos a arabinosa y rhamnosa. El contenido de xilosa (región XGA) es mayor en MH que en CH con un valor cercano de 3,2 y 2,3 respectivamente. Con mango, no predomina la región HG, seguido por RGI y después por RGII y difiere de lo encontrado por Hellin et al. (2005) y Thibault et al. (1993). Se observa que MH depolimeriza menos la estructura de la pectina en todas las regiones, que se observa en las diferencias de peso molecular. La hidrólisis es menor con CH cuyo valor de esterificación del ácido galacturónico es mayor que el obtenido por MH.



**Figura 4.42** Distribución peso molecular pectina de mango extraída con calentamiento convencional

La mayor parte de la muestra obtenida con CH (Figura 4.42), tiene un tiempo de retención alto en el análisis cromatográfico, esto significa que el peso molecular medio para la muestra es relativamente pequeña, la mayor parte de la muestra es inferior a 5 kDa de tamaño, pero la muestra también contiene una pequeña cantidad de material que es muy grande en tamaño.



**Figura 4.43** Distribución peso molecular pectina de mango extraída con calentamiento microondas

La muestra obtenida por CM (Figura 4.43) tiene un gran pico amplio en el medio de la representación del cromatograma indicando un polímero de peso molecular mediano. La mayor parte de la muestra está en el rango de la columna, teniendo un peso molecular medio de alrededor de 20 ó 25 kDa.

Los resultados del análisis de uniones glicosiladas muestra numerosos picos que representan los diferentes monosacáridos detectadas en la composición, priorizando residuos de 4 uniones Glucopiranosil (4-Glc) (24.9 y 24.7%), residuos Terminal de Arabinofuranosil (t-Araf) (11,5 y 9,9%), residuos terminal de Galactopiranosil (t-Gal) (7,9 y 6,7%) y residuos de 6 unido a

Galactopiranosil (6-Gal) (5,4 y 13%) para calentamiento convencional y microondas respectivamente, que lógicamente responden mayoritariamente a residuos de glucosa, galactosa y arabinosa correspondiente a RGII y RGI (Mohnen, 2002 y 2008).

**Tabla 4.39** Uniones glicosiladas presenten en pectina extraída de mango

Uniones glicosiladas	Mango, CH %		Mango, CM %
ResiduoTerminal Rhamnopyranosil (t-Rha)	0,3	Terminal Rhamnopyranosylresidue (t-Rha)	0,5
ResiduoTerminal Arabinofuranosil (t-Araf)	11,5	ResiduoTerminal Arabinofuranosil (t-Araf)	9,9
ResiduoTerminal Fucopiranosil (t-Fuc)	0,3	ResiduoTerminal Fucopiranosil (t-Fuc)	0,3
ResiduoTerminal Xilopiranosil (t-Xyl)	0,3	ResiduoTerminal Xilopiranosil (t-Xyl)	0,3
Residuo 2 union Ramnopyranosil (2-Rha)	4,4	Residuo 2 union Ramnopyranosil (2-Rha)	1,5
ResiduoTerminal Mannopyranosil (t-Man)	0,7	ResiduoTerminal Mannopyranosil (t-Man)	0,2
ResiduoTerminal Glucopiranosil (t-Glc)	3,6	ResiduoTerminal Glucopiranosil (t-Glc)	2,8
Residuo 3 union Arabinofuranosil (3-Araf)	1,0	Residuo 3 union Arabinofuranosil (3-Araf)	1,2
Residuo Terminal Galactopiranosil (t-Gal)	7,9	Residuo Terminal Galactopiranosil (t-Gal)	6,7
Residuo 4 union Arabinopyranosil o Residuo 5 unión Arabinofuranosil (4-Arap or 5-Araf)	9,5	Residuo 4 union Arabinopyranosil o Residuo 5 unión Arabinofuranosil (4-Arap or 5-Araf)	5,1
Residuo 4 union Xilopiranosil (4-Xyl)	2,3	Residuo 4 union Xilopiranosil (4-Xyl)	2,1
Residuo 2,4 unión Rhamnopyranosil (2,4-Rha)	1,5	Residuo 2,4 unión Rhamnopyranosil (2,4-Rha)	0,9
Residuo 3 union Galactopiranosil (3-Gal)	0,6	Residuo 3 union Galactopiranosil (3-Gal)	1,2
Residuo 3 union ácido Galacturónico (3-Gal A)	0,1		
Residuo 4 union Mannopyranosil (4-Man)	5,4	Residuo 4 union Mannopyranosil (4-Man)	3,0



Residuo 2 union Galactopiranosil (2-Gal)	1,9	Residuo 2 union Galactopiranosil (2-Gal)	0,9
Residuo 3,4 union Arabinopiranosil o 3,5 Residuo union Arabinofuranosil residue (3,4-Arap or 3,5-Araf)	5,2	Residuo 3,4 union Arabinopiranosil o 3,5 Residuo union Arabinofuranosil residue (3,4-Arap or 3,5-Araf)	1,6
Residuo 4 union Galactopiranosil (4-Gal)	2,2	Residuo 4 union Galactopiranosil (4-Gal)	10,2
Residuo 4 union ácido Galacturónico (4-Gal A)	4,3	Residuo 4 union ácido Galacturónico (4-Gal A)	2,5
Residuo 4 union Glucopiranosil (4-Glc)	24,9	Residuo 4 union Glucopiranosil (4-Glc)	24,7
Residuo 2,4 union Xylopiranosil (2,4-Xyl)	0,2		
Residuo 6 union Galactopiranosil (6-Gal)	5,4	Residuo 6 union Galactopiranosil (6-Gal)	13,0
Residuo 2,3,4 union Arabinopiranosil (2,3,4-Ara)	0,8		
Residuo 4,6 union Manopiranosil (4,6-Man)	3,2	Residuo 4,6 union Manopiranosil (4,6-Man)	2,1
Residuo 4,6 union Glucopiranosil (4,6-Glc)	0,7	Residuo 4,6 union Glucopiranosil (4,6-Glc)	1,4
Residuo 3,6 union Galactopiranosil (3,6-Gal)	1,6	Residuo 3,6 union Galactopiranosil (3,6-Gal)	4,4
		Residuo 4,6 union Galactopiranosil (4,6-Gal)	0,6
		Residuo 2,4 union Galactopiranosil (2,4-Gal)	0,4
		Residuo 2,6 union Galactopiranosil (2,6-Gal)	0,2
		Residuo 3,4,6 union Galactopiranosil (3,4,6-Gal)	0,1
		Residuo Terminal ácido Glucurónico (t-Glc A)	0,9
		Residuo Terminal Galactofuranosil (t-Galf)	0,2
		Residuo 2,4 union ácido Galacturónico (2,4-Gal A)	0,1
		Residuo Terminal Arabinopiranosil (t-Ara)	1,2

En el análisis infrarrojo se detectaron claramente los picos correspondientes al OH, éster, éster metilado y residuos de ácido galacturónico, siendo de mayor absorbancia y picos más definidos en la muestra calentada por método convencional. El pico de O-CH<sub>3</sub> es más definido en calentamiento convencional que en microondas, lo cual corresponde a los mayores valores de DE en la pectina extraída por calentamiento convencional que con microondas.

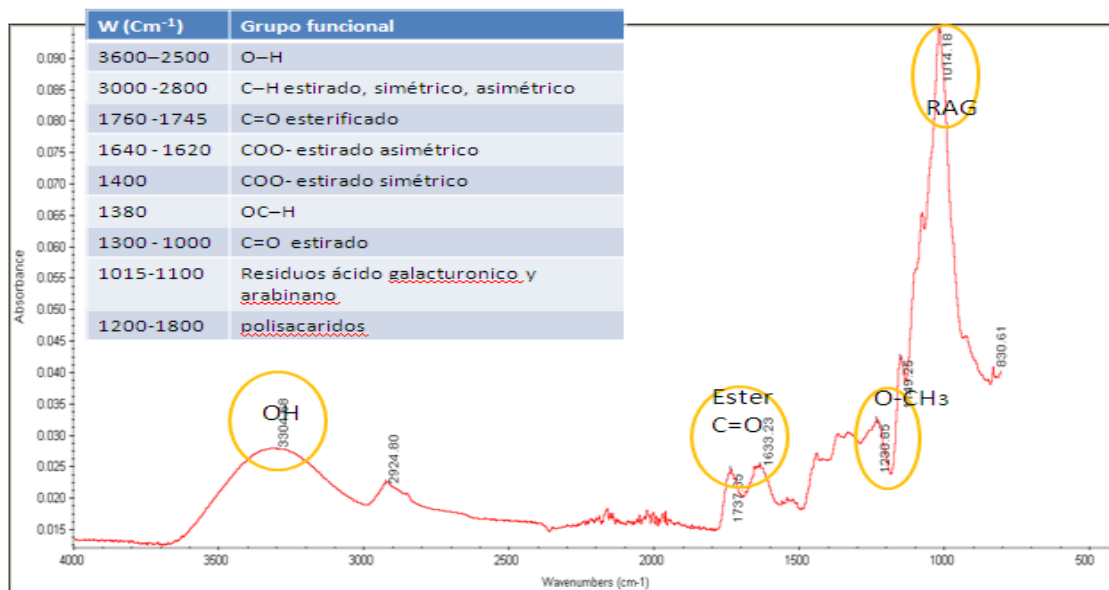


Figura 4.44 Infrarrojo de pectina de mango por calentamiento convencional



Figura 4.45 Infrarrojo de pectina de mango por calentamiento por microondas

#### 4.4. CONCLUSIONES

El mayor rendimiento de pectina en cáscaras de naranja se obtiene de la extracción con ácido cítrico a pH (1,5) pero con grado de esterificación muy bajo (23%) para calentamiento convencional y de (19,4%) para calentamiento con microondas, lo que indica que la cantidad (en gramos) de ácido agregado para lograr el pH influye en una alta hidrólisis de la pectina y posible digestión de la muestra. Se logra una pectina de alto grado de esterificación con HCl y calentamiento convencional a un pH de 1,56, 83°C y un tiempo aproximado de 50 min y con microondas con HCl a pH 1,56, 88°C, 600 W y 33,1 min. También se logran resultados similares con ácido nítrico pero los tiempos de calentamiento son superiores a 75 minutos con calentamiento convencional y con microondas el tiempo es de 45 min y la pectina obtenida de más baja esterificación.

Para mango Vallenato con calentamiento convencional, se logra un mayor rendimiento y alto grado de esterificación con ácido nítrico a pH 2,0, 75 min y 85°C y para microondas con pH 1,9, 28 min, 80°C y 593,6 W. También se logran rendimientos similares con ácido clorhídrico pero menor grado de esterificación.

En todos los tratamientos a medida que el pH aumenta el grado de esterificación de la pectina obtenida aumenta; sin embargo, en todos los tratamientos con ácido clorhídrico y ácido nítrico se producen pectinas de alto metoxilo y en los tratamientos con ácido cítrico a pH 1,5 y 2,0 se producen pectinas de bajo metoxilo.

Para naranja, la región principal de la pectina obtenida es la homogalacturona y es menos afectada en el calentamiento por microondas. La hidrólisis de los grupos metiléster es menor con calentamiento convencional y la  $\beta$ -eliminación es menor con calentamiento con microondas. El peso molecular del calentamiento con microondas es muy superior al obtenido con calentamiento convencional. Los residuos de uniones glicosilados son principalmente de galactosa, manosa, glucosa y arabinosas indicando que el calentamiento afecta a la región I y II.

Para mango, los contenidos de glucosa son muy altos en ambos calentamientos, siendo mayor en calentamiento convencional. La hidrólisis es menor con calentamiento convencional y la  $\beta$ -eliminación es menor con calentamiento por microondas, justificado en el mayor peso molecular del calentamiento por microondas y el mayor grado de esterificación del calentamiento convencional. El calentamiento con microondas destruye menos la ramificación de galactosa unidos a arabinosa y ramnosa en la RGI.

#### **4.5. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- Ajila, C.M.; Naidu, K.A.; Bhat, S.G. y Prasada-Rao, U.J.S.** Bioactive compounds and antioxidant potential of mango peel extract. *Food Chem.* 105: 982-988. 2007.
- Aravantinos-zafiridis, G. y Oreopoulou, V.** The effect of nitric acid extraction variables of orange pectin. *J. Sci. Food Agric.* 60: 127-129. 1992.
- Atkinson, A.C. y Donev, A.N.** Optimum experimental designs. Oxford: Oxford University press. pp 132–189. 1992.
- Beda M. Yapo.** Pectic substances: From simple pectic polysaccharides to complex pectins—A new hypothetical model. *Carbohydrate Polymers.* 86(2): 373– 385. 2011.
- Behall, K. y Reiser, S.** Effects of pectin on human metabolism, in: chemistry and function of pectin. American Chemical Society, Washington, D.C pp. 248–266. 1986.
- Berardini, N.; Knödler, M.; Schieber, A. y Carle, R.** Utilization of mango peels as a source of pectin and polyphenolics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies.* 6: 442–452. 2005.
- Bochek, A. M.; Zabivalova, N. M. y Petropavlovskii, G. A.** Determination of the Esterification Degree of Polygalacturonic Acid. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 4(5): 796-799. Translated from *Zhurnal Prikladnoi Khimii.* 2001.
- Canteri-Schemin M.H.; Ramos H.C.; Waszczynskyj, N. y Wosiacki. G.** Extraction of Pectin From Apple Pomace. *Archives of Biology and Technology.* 48(2): 259-266. 2005.
- Contreras-esquivel, J.; Espinoza-pérez, J.; Montanez, J.; Charles-rodriguez, A.; Renovato, J.; Aguilar, C.; Rodriguez-Herrera, R. y Wicker, L.** Extraction and characterization of pectin from novel sources. *Advances in Biopolymers.* Cap. 14. pp 215-229. 2006.
- Deng, C.; O'Neill, M.A. y York, W. S.** Selective chemical depolymerization of rhamnogalacturonans. *Carbohydrate Research.* 341: 474–484. 2006.
- Durán, R. y Villa, A.** Comparación de parámetros moleculares de pectina extraída de cascara de naranja por calentamiento convencional y microondas. *Memorias libro resúmenes Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos ISBN 978-84-9048-168-4.* pág. 229. Valencia-España 13-16 de enero 2014.
- Durán, R. y Villa, A.** Comparison of molecular parameters of pectin extracted from vallenato mango peel by conventional and microwave heating. *Participación en Seminario latinoamericano de la Ciencia de Alimentos.* Ponencia. Campinas, Brasil, Nov. 2013.
- Durán, R. y Villa, A.** Metabolitos secundarios: el valor oculto de las plantas. *Participación en el Congreso de Investigación, Desarrollo e Innovación.* Ponencia. UPC, Valledupar. Nov. 2012.
- Durán, R. y Villa, A.** Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de mango usando metodología de superficie de respuesta. *Participación en el VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos.* Perú. 2011.
- Durán, R. y Villa, A.** Optimum extraction of pectin of vallenato mango peel by microwave heating. *Participación en el congreso mundial de alimentos.* Ponencia. Brasil. 2012.
- Durán, R.; Davila, J.; Cortes, J.; Villa. A. y Montes, C.** Efecto del almacenamiento de cáscaras de naranja en el rendimiento y la calidad de pectina extraída. *Participación en el II Simposio*

Internacional y III Nacional Agroalimentario. Ponencia. Universidad de Córdoba. Montería, Colombia. Agosto 9-12 de 2011b.

**Durán, R.; Flórez, M.T. y Villa, A.** Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de naranja usando metodología de superficie de respuesta. Memorias XXVI Congreso Colombiano de Ingeniería Química. ISSN 1692-925x. Septiembre 21-23 de 2011a. Barrancabermeja, Colombia

**El-Nawawi, A.S. y Heikal, Y. A.** Production of a low ester pectin by de-esterification of high ester citrus pectin. *Carbohydrate Polymers*. 27:191-195. 1995

**El-Nawawi, A.S. y Shehata, F.D.** Effect of the extraction temperature on the quality characteristics of pectin extracted from Egyptian Orange Peel. *Biological Wastes*. 24(4): 307-311. 1988.

**Emaga, T. H.; Ronkarta, S. N.; Robert, C.; Wathelet, B. y Paquot, M.** Characterisation of pectins extracted from banana peels (*Musa AAA*) under different conditions using an experimental design. *Food Chemistry*. 108(2): 463-471. 2008.

**Fertonani, H. C. R.; Scabio, A.; Borba, E. B. C.; Canteri, M. H.; Nogueira, N. y Wosiacki, G.** Extraction model of low methoxyl pectin from apple pomace effects of acid concentration and time on the process and the product. *Journal. Braz. arch. biol. technol.* 52(1): 177-185. 2009.

**Fisham, M. L.; Walker, P. N.; Chaou, H. K. y Hotchkiss, A. T.** Flash extraction of pectin from orange albedo by steam injection. *Biomacromolecules*. 4(4): 880-889. 2003.

**Fishman M.L.; Chau H.K.; Hoagland P. y Ayyad K.** Characterisation of pectin, flash-extracted from orange albedo by microwave heating, under pressure, *Carbohyd. Res.* 323(1-4): 126-138. 2000.

**Flores Durán, J.** Mermeladas y jaleas (II), las pectinas y el fenómeno de gelificación. *Rev. de Agroquím. y Tecnol. Aliment.* 6: 6-1. 1976.

**Gamboa, M.** Aprovechamiento de los residuos obtenidos del proceso de despulpado del mango (*mangifera indica* L.), de las variedades smith, tommyatkins, haden y bocado como materias primas para la obtención de pectinas. Trabajo de grado de maestría. Universidad de Oriente, Puerto de la Cruz, Venezuela. 2009.

**Hellin, P.; Ralet, M. C.; Bonnin, E. y Thibault, J. F.** Homogalacturonans from lime pectins exhibit homogeneous charge density and molar mass distributions. *Carbohydrate Polymers*, 60: 307-317. 2005.

**Kim, W.; Lee D., Lee C. and Kim C.** Optimization of narirutin extraction during washing step of the pectin production from citrus peels. *Journal of Food Engineering*. 63(2): 191-197. 2004.

**Koubala, B.; Kansci, G.; Mbome, L.; Crépeau, M.; Thibault, J. y Ralet, M.** Effect of extraction conditions on some physicochemical characteristics of pectins from “améliorée” and “mango” mango peels. *Food Hydrocolloids*. 22(7): 1345-1351. 2007.

**Kratchanova, M.; Bénémou, C. y Kratchanov C.** [On the pectic substances of mango fruits](#). *Carbohydrate polymers*. 15(3): 271-283. 1991.

**Kratchanova, M.; Pavlova, E. y Panchev, I.** The effect of microwave heating of fresh orange peels on the fruit tissue and quality of extracted pectin, *Carbohydr. Polym.* 56 (2): 181-185. 2004.

- Kratchanova, M.; Pavlova, E.; Panchev, I. y Kratchanov, Chr.** Influence of microwave pretreatment of fresh orange peels on pectin extraction. *Progress in Biotechnology*. 14: 941–946. 1996.
- Laskowski, L.; García-Luis, A. y Torres, J.** Desarrollo del fruto del *Citrus sinensis* var. Salustiana. *Bioagro*. 18(1):25-30. 2006.
- Levigne, S.; Ralet, M. y Thibault, J.** Characterisation of pectins extracted from fresh sugar beet under different conditions using an experimental design. *Carbohydrate Polymers*. 49: 145–153. 2002.
- Liu, Y.; Shi, J. y Langrish, T. A. G.** Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chemical Engineering Journal*. 120(3): 203–209. 2006.
- Lui, L.; Fishman, M. y Hicks, K.** Pectin in controlled drug delivery - a review. *Cellulose*. 14: 15 - 24. 2007.
- Lui, L.; Fishman, M.; Kost, J. y Hicks, K.** Pectin-based systems for colon- specific drug delivery via oral route. *Biomaterials*. 24: 33 – 43. 2003.
- Maran, P.; Sivakumar, V.; Thirugnanasambandham, K. y Sridhar R.** Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel. *Carbohydrate Polymers* 97(2): 703– 709. 2013b.
- Maran, P.J.; Manikandan, S.; Thirugnanasambandham, K.; Nivetha, C. V. y Dinesh, R.** Box–Behnken design based statistical modeling for ultrasound-assisted extraction of corn silk polysaccharide. *Carbohydrate Polymers*. 92: 604–611. 2013a.
- Maran, P.J; Sivakumar, V.; Thirugnanasambandham, K. y Sridhar, R.** Microwave assisted extraction of pectin from waste *Citrullus Lanatus* fruit rinds. *Carbohydrate Polymers*. 101: 786-791. 2014
- Masmoudi, M.; Besbes, S.; Chaabouni, M.; Robert, C.; Paquot, M; Blecker, C. y Attia H.** Optimization of pectin extraction from lemon by-product with acidified date juice using response surface methodology *Carbohydrate Polymers*. 74: 185–192. 2008.
- McCready, R. M. y McComb, E. A.** Extraction and determination of total pectin materials in fruits. *Anal.Chem*. 5: 167-170. 1952.
- Mesbahi, G.; Jamalian, J. y Farahnaky, A.** A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids*. 19: 731–738. 2005.
- Minkov, S.; Minchev, A. y Paev, K.** Modelling of the hydrolysis and extraction of apple pectin. *Journal of Food Engineering*. 29: 107–113. 1996.
- Mohnen, D.** Biosynthesis of pectins. In *Pectins and their Manipulation*. Edited by Seymour GB, Knox JP. Oxford: Blackwell Publishing and CRC Press, 52-98. 2002.
- Mohnen, D.** Pectin structure and biosynthesis. *Current Opinion in Plant Biology* 11:266–277. 2008.
- Moreno, A. M.J; Belén, D. R; García, D. y Mendoza, L.** Evaluation of total carotenoids content in some Venezuelan orange peel varieties. *Revista de la Facultad de Agronomía*. 23(3): 298-305. 2006.

- Myers, P.B. y Baker, G. L.** Fruit Jellies. VI, The role of pectin , 2. The extraction of pectin from pectin solutions. Bulletin 160, Delaware Agricultural Experiment Station, University of Delaware, Newark, Delaware. 1929.
- Nakamura, A.; Furuta, H.; Maeda, H.; Nagamatsu, Y. y Yoshimoto, A.** Analysis of structural components and molecular construction of soybean soluble polysaccharides by stepwise enzymatic degradation. *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. 65: 2249–2258. 2001.
- Obro, J.; Harholt, J.; Scheller, H. V. y Orfila, C.** Rhamnogalacturonan-I in *Solanum tuberosum* tubers contains complex arabinogalactan structures. *Phytochemistry*. 65: 1429–1438. 2004.
- Pagán, J. y Ibarz, A.** Extraction and rheological properties of pectin from fresh peach pomace. *Journal of Food Engineering*. 39(2): 193–201. 1999.
- Pagán, J.; Ibarz, A.; Llorca, M.; Pagán, A. y Barbosa-Cánovas, G.V.** Extraction and characterization of pectin from stored peach pomace. *Food Research International*. 34: 605– 612. 2001.
- Penfield, S.; Meissner, R. C.; Shoue, D. A.; Carpita, N. C. y Bevan, M. W.** MYB61 is required for mucilage deposition and extrusion in the *Arabidopsis* seed coat. *The Plant Cell*. 13: 2777–2791. 2001.
- Prabasari, I.; Pettolino, F.; Liao, M.L. y Bacic, A.** Pectic polysaccharides from mature orange (*Citrus sinensis*) fruit albedo cell walls: Sequential extraction and chemical characterization. *Carbohydrate Polymers*. 84(1): 484-494. 2011.
- Rehman, Z.; Salariya, A.; Habib, F. y Sha, W.** Utilization of mango peles as a source of pectin. *Journal Chemical Society Pakistan*. 26(1):73-76. 2004.
- Ridley, B.; O'Neill, M. y Mohnen, D.** Pectins: structure, biosynthesis, and oligogalacturonide-related Signaling. *Phytochemistry*. 57: 929–967. 2001.
- Rovaris, E.; Silva, I.; Gonzaga, L.; Amante, E.; Teófilo, R.; Ferreira, M. y Amboni, R.** Optimization of extraction of high-ester pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis flavicarpa*) with citric acid by using response surface methodology. *Bioresource Technology*, 99: 5561–5566. 2008.
- Seixas, F. L.; Fukuda, D. S; Turbiana, F. R. B.; Garcia, P. S.; Petkowicz, C. L.; Jagadevan, S. y Gimenes, M. J.** Extraction of pectin from passion fruit peel (*Passiflora edulis f. flavicarpa*) by microwave-induced heating. *Food Hydrocolloids*. 38: 186-192. 2014.
- Sirisakulwat, S.; Nagel, A.; Sruamsiri, P.; Carle, R. y Neidhart, S.** Yield and Quality of Pectins Extractable from the Peels of Thai Mango Cultivars Depending on Fruit Ripeness. *J. Agric. Food Chem*. 56: 10727–10738. 2008
- Sudhakar, D. V. y Maini, S. B.** Mango peel pectins; a boon for mango processing industry. *Indian Hort*. 44: 28-29. 1999.
- Sudhakar, D. y Maini, S.** Isolation and characterization of mango peel pectins. *Journal of Food Processing and Preservation*, 24(3): 209-227. 2000.

- Thibault, J.F.; Renard, C. M. G. C.; Axelos, M. A. V.; Roger, P. y Crépeau, M.J.** Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis. *Carbohydrate Research*. 238: 271–286. 1993.
- Thirugnanasambandham, K.; Sivakumar, V. y Maran, P.** Process optimization and analysis of microwave assisted extraction of pectin from dragon fruit peel. *Carbohydrate Polymers* 112: 622–626. 2014.
- Vásquez, R.; Ruesga, L.; D’addosio, R.; Páez, G. y Marín, M.** Pectin extraction from plantain (*Musa AAB*, sub-group plantain) peel, Harton clone. *Rev. Fac. Agron. (LUZ)*. 25: 318-333. 2008.
- Vincken, J.P.; Schols, H. A.; Oomen, R. J. F. J.; McCann, M. C.; Ulvskov, P.; Voragen, A. G. J., et al.** If homogalacturonan were a side chain of rhamnogalacturonan I. Implications for cell wall architecture. *Plant Physiology*. 132: 1781–1789. 2003.
- Voragen, A. G. J.; Coenen, G.-J.; Verhoef, R. P. y Schols, H. A.** Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*. 20: 263–275. 2009.
- Voragen, F.; Beldman, G. y Schols, H.** Chemistry and enzymology of pectins. In: *Advanced Dietary Fibre Technology*. McCleary, B and Prosky, L. (Eds.). Blackwell Science: Ireland, 379–398. 2001.
- Vriesmann, L. C.; Teófilo, R. F. y Petkowicz, C. L.** Optimization of nitric acid-mediated extraction of pectin from cacao pod husks (*Theobroma cacao* L.) using response surface methodology. *Carbohydrate Polymers*. 84(4): 1230–1236. 2011.
- Wang, S.; Chen, F.; Wu, J.; Wang, Z.; Liao, X.; Hu, X. y Wu, J.** Optimization of pectin extraction assisted by microwave from apple pomace using response surface methodology. *Journal of Food Engineering*. 78: 693–700. 2007.
- Willats, W.; Knox, P. y Mikkelsen, J.** Pectin: new insights into an old polymer are starting to gel. *Trends in Food Science & Technology* 17:97–104. 2006.
- Wolf, S.; Mouille, G. y Pelloux, J.** Homogalacturonan methyl-esterification and plant development. *Molecular Plant*. 2: 851–860. 2009.
- Xianzhe, Z.; Fangping, Y.; Chenghai, L. y Xiangwen, X.** Effect of process parameters of microwave assisted extraction (MAE) on polysaccharides yield from Pumpkin. *Journal of Northeast Agricultural University*. 8(2): 79–86. 2011.
- Yapo, B. M.** Biochemical characteristics and gelling capacity of pectin from yellow passion fruit rind as affected by acid extractant nature. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*. 57(4): 1572–1578. 2009b.
- Yapo, B. M.** Etude de la variabilité éstructurale des pectines (Study of the structural variability of pectins) (163 pp.). Ph.D. Thesis. Nantes, France: Université de Nantes. 2007.
- Yapo, B. M.** Pineapple and banana pectins comprise fewer homogalacturonan building blocks with a smaller degree of polymerization as compared with yellow passion fruit and lemon pectins: Implication for gelling properties. *Biomacromolecules*. 10(4): 717–721. 2009a.



**Yapo, B. M.; Lerouge, P.; Thibault, J.F. y Ralet, M.C.** Pectins from citrus peel cell walls contain homogalacturonans homogenous with respect to molar mass, rhamnogalacturonan-I and rhamnogalacturonan-II. *Carbohydrate Polymers*. 69(3): 426–435. 2007.

**Yapo, B. M.; Robert, C.; Etienne, I.; Wathelet, B. y Paquot, M.** Effect of extraction conditions on the yield, purity and surface properties of sugar beet pulp pectin extracts. *Food Chemistry*. 100(4): 1356-1364. 2007.

**Yashoda, H. M.; Prabha, T. N. y Tharanathan R. N.** Mango ripening. Chemical and structural characterization of pectic and hemicellulosic polysaccharides. *Carbohydrate Research*. 340(7): 1335–1342. 2005.

**Yeoh, S.; Shi, J. y Langrish, T. A. G.** Comparisons between different techniques for water-based extraction of pectin from orange peels. *Desalination*. 218(1-3): 229–237. 2008.

**York, W.S.; Darvill, A.G.; McNeil, M.; Stevenson, T. y Albersheim, P.** Isolation and Characterization of plant cell walls and cell wall components. *Methods Enzymol*. 118: 3-40. 1985.

## 5. CAPÍTULO 5. MODELAMIENTO Y SIMULACIÓN DE LA CINÉTICA DE REACCIÓN PARA LA EXTRACCIÓN Y DEGRADACIÓN DE LA PECTINA

### 5.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se determina la cinética de extracción y de degradación de las pectinas por método convencional y microondas de cáscaras de naranja y mango. Se revisó la bibliografía existente que contempla el modelamiento como dos reacciones una de extracción de pectina y otra de degradación con sus respectivas constantes de velocidad. Se desarrolló un modelo fenomenológico que tiene en cuenta la difusividad, la transferencia de masa y los coeficientes de extracción y degradación cuyas ecuaciones fueron desarrolladas por medio del método Lattice Boltzman (LBM) utilizando el simulador de bioprocesos desarrollado por la Universidad de Sao Paulo

#### 5.1.1 Tipos de reactores.

Para determinar la cinética de una reacción se requiere establecer el tipo de reactor a utilizar (Graham y Shepherd, 1953) (batch o continuo). La operación batch minimiza la degradación de la pectina debido a la exposición a temperatura alta y la acidez y elude problemas mecánicos presentes en el proceso continuo, relacionado al movimiento de las cáscaras y al pobre contacto sólido - disolvente debido a la alta viscosidad (Schwartzberg, 1980) (Wiesenborn et al., 1999).

En el proceso por lotes, la cinética de extracción es proporcional al peso del alimento sólido ( $S$ ), al coeficiente convectivo de transferencia de masa ( $k$ ), al área superficial específica ( $a$ , área por peso de sólido), la diferencia en concentración de pectina entre la superficie de la partícula y el extracto ( $X_i - X_e$ ); siendo la diferencia de concentración de pectina,  $X_i - X_e$ , la fuerza impulsora para la transferencia de pectina y esta es muy diferente en el proceso por lotes respecto al continuo. En el inicio del proceso por lotes, las partículas contienen su más alta concentración de pectina y la concentración de pectina en el extracto es cero y aunque el ( $X_i - X_e$ ) es el más alto puede decrecer con el tiempo porque la cantidad de pectina extraída se incrementa y la pectina dentro de la partícula ( $X_i$ ) se va empobreciendo (Wiesenborn et al., 1999).

Lo anterior, está en contraste con el proceso continuo, donde las partículas se mueven a través del extractor y se vuelven cada vez más pobres de la pectina; en cambio, el flujo en contracorriente las cáscaras disminuyen su concentración y el líquido se enriquece. Este flujo en contracorriente normalmente produce una mayor fuerza motriz total para la transferencia de masa de pectina que la extracción por lotes (Schwartzberg, 1980).

Pero, el proceso continuo puede proporcionar un contacto más pobre entre el disolvente y los sólidos que el proceso por lotes (Wiesenborn et al., 1999). Debido a que las partículas en el extractor de tornillos están predominantemente en la superficie inferior de la campana extractora, dejando que el disolvente no llegue a algunos de los grupos sólidos. El mezclador impulsor de proceso por lotes asegura una mezcla íntima de partículas con el disolvente. En el proceso continuo, los tiempos cortos de residencia involucra una ventaja adicional, ya que la pectina no está expuesta a temperaturas altas para tiempos largos (en lotes se puede controlar); pero la viscosidad alta

contribuye a un pobre contacto del sólido con el solvente, generando una resistencia alta a la transferencia de masa de las moléculas de pectina desde el sólido al solvente (Wang et al., 1997).

### 5.1.2 Cinética de extracción y degradación.

Garna et al. (2006) estudiaron la cinética de extracción y degradación de ácido galacturónico como una función de los parámetros de la hidrólisis química (concentración y tipo del ácido y temperatura). La hidrólisis ácida de pectina a ácido galacturónico requiere tratamiento prolongado con ácido para completar la hidrólisis y después la pectina es sometida a degradación formando lactonas (Sirisakulwat et al., 2008).

La desesterificación de un polimetiléster tal como la pectina puede tener lugar de dos maneras: a) todos los grupos éster son atacados a la misma velocidad, independiente de la condición de esterificación de los grupos cercanos, o b) la eliminación de un determinado grupo metilo está influenciada por la condición de esterificación de las partes adyacentes de la cadena (Speiser et al., 1945). Estos dos tipos por lo general se pueden distinguir por un análisis simple de velocidad, ya que puede demostrarse que el caso a) sigue una ley de pseudo primer orden, mientras que en el caso b) debe tener un comportamiento más complejo.

Se ha encontrado que la desesterificación ácida de pectina obedece a una ley de pseudo primer orden y se ajusta bien a la ecuación de Arrhenius, lo que sugiere que la hidrólisis de un grupo éster de metilo dada es independiente de la condición del resto de la molécula (caso a). Esto contrasta con la disociación ácida de ácido pectínico, que no es independiente del grado de disociación del resto de la cadena. Al respecto, la macromolécula, pectina, muestra el mismo comportamiento que los ésteres ácidos de bajo peso molecular. Sin embargo, información cuantitativa de la cinética de despolimerización es limitada y la influencia del patrón de metoxilación en las velocidades de despolimerización no se ha investigado aún (Fraeye et al., 2007).

La pectina puede ser degradada por hidrólisis ácida o por  $\beta$ -eliminación (Bochkov y Zaikov, 1979). De acuerdo con la información reportada en sección 4.3.3.1, para naranja y mango, la hidrólisis de los grupos metil éster es menor con calentamiento convencional y la  $\beta$ -eliminación es menor con calentamiento con microondas (Durán y Villa, 2013, 2014).

Se considera que la cinética de extracción es un proceso de dos reacciones consecutivas (Panchev et al., 1989), Ecuación (5.1).



donde B: cáscara de naranja o mango; P: pectina; C: productos de degradación

Las ecuaciones diferenciales de velocidad son:

$$\frac{dC_B}{dt} = -k_1 C_B \quad \text{Ec. 5.2}$$

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_B - k_2 C_P \quad \text{Ec. 5.3}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 C_P \quad \text{Ec. 5.4}$$

La Ecuación (5.2) se integra con la condición límite para  $t = 0$ ,  $C_B = C_{B0}$  obteniéndose,

$$C_B = C_{B0} e^{-k_1 t} \quad \text{Ec. 5.5}$$

siendo  $C_{B0}$  la concentración inicial de bagazo.

Sustituyendo la Ecuación (5.5) en la Ecuación (5.3) se transforma en:

$$\frac{dC_P}{dt} = k_1 C_{B0} e^{-k_1 t} - k_2 C_P \quad \text{Ec. 5.6}$$

y esta ecuación se puede integrar con la condición límite para  $t = 0$  y  $C_{P0} = 0$  y se obtiene:

$$C = C_{B0} \left( \frac{k_1}{k_2} - k_1 \right) * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{Ec. 5.7}$$

Si el volumen de reacción es constante, las concentraciones pueden sustituirse por cantidades en la Ecuación 5.7 que se transforma en la Ecuación 5.8

$$P = B^0 \left( \frac{k_1}{k_2} - k_1 \right) * (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad \text{Ec. 5.8}$$

Siendo P: cantidad de pectina obtenida en un tiempo  $t$ ;  $B^0$ : cantidad inicial de muestra;  $k_1$ : constante cinética de extracción de pectina y  $k_2$ : constante cinética de degradación de pectina.

Respecto al mecanismo de la segunda etapa de la reacción se ha propuesto que la desaparición de pectina se produce en otras dos etapas consecutivas. La primera es la etapa más rápida e interpretada como la de hidrólisis de los enlaces más débiles entre los residuos de ramnosa y los galacturónicos y la segunda etapa, más lenta, con valores similares para todos los ácidos pécticos

como hidrólisis lenta de los enlaces más resistentes entre los residuos galacturónicos (Thibault et al., 1993) (Panchev et al., 1989).

Minkov et al., (1996) propuso la Ecuación 5.9, considerando un poro monodisperso en fase sólida, esférico con radio R y porosidad  $\varepsilon$ , uniformemente distribuido en fase líquida y despreciando la penetración del agente extractante de la pectina y asumiendo que la primera etapa del proceso general es la reacción química de la hidrólisis de la protopectina,

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 (1 - \varepsilon) \quad \text{Ec. 5.9}$$

siendo  $C_1$  la concentración de protopectina en la fase sólida ( $\text{kg.m}^{-3}$ ) y  $k_1$  la constante de velocidad de hidrólisis (función de T y pH).

Si se considera el mecanismo de la hidrólisis y transporte de la pectina a la superficie de la partícula (difusión interna) se tiene la Ecuación (5.10).

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1 (1 - \varepsilon) - \varepsilon \frac{\partial C_p}{\partial t} \quad \text{Ec. 5.10}$$

siendo  $C_p$  la concentración de la pectina disuelta en la fase sólida ( $\text{kg.m}^{-3}$ ).

$$C_p = \frac{3}{4\pi R^3} \int_0^R \pi r^2 C_p dr \quad \text{Ec. 5.11}$$

$$\frac{\partial C_p}{dt} = \frac{3D_{eff}}{R^3} \int_0^R \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r}) dr \quad \text{Ec. 5.12}$$

$D_{eff}$  el coeficiente de difusividad efectiva ( $\text{m.s}^{-1}$ ).

$$\frac{\partial C_p}{dt} = \frac{D_{eff}}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial C_p}{\partial r}) \quad \text{Ec. 5.13}$$

Con condiciones límites (simetría esférica en el centro de la partícula):

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = 0 \quad \text{Ec. 5.14}$$

y en la superficie de la partícula

$$\frac{\partial C_p}{\partial r} = \beta(C_p - C_3) \quad \text{Ec. 5.15}$$

siendo C la concentración de pectina en fase líquida en  $\text{kg.m}^{-3}$  y  $\beta$  el coeficiente de transferencia de masa externa en  $\text{m.s}^{-1}$

Remplazando las condiciones límites en Ecuación (5.12)

$$\frac{\partial C_p}{\partial t} = \frac{3\beta}{R}(C_p - C_3) \quad \text{Ec. 5.16}$$

Este capítulo presenta un modelo fenomenológico de la extracción de pectina de cáscaras de naranja y mango utilizando solución ácida, donde la conversión de protopectina a pectina toma lugar en la fase sólida mientras la degradación de la pectina ocurre en el intersticio y la solución ácida de llenado del reactor. Los parámetros se agrupan en función de un término dependiente de temperatura y de otro independiente de temperatura, lo que implica coeficientes cinéticos de la conversión protopectina – pectina y la degradación de la pectina, difusividad de pectina en el líquido intersticial y coeficiente de transferencia de pectina desde las cáscaras hasta el fluido del reactor.

### 5.1.3 Método lattice Boltzmann (LBM).

El LBM es más reciente que los métodos establecidos como las diferencias finitas (FDM), elementos finitos (FEM) o volúmenes finitos (FVM). Desde el punto de vista cronológico, se puede entonces considerar LBM como una técnica de vanguardia que ha demostrado ser adecuado para simular alimentos y bioprocesos (Van der Sman, 2007). Con el objetivo de desarrollar un software de simulación como herramienta de ingeniería para educación del modelado computacional, se ha investigado sobre la simulación LBM de compuestos en procesos de extracción y bioseparación (Rosa et al., 2015).

Si bien no hay duda sobre la capacidad de FDM, FEM o FVM para realizar simulaciones como las de este trabajo, por medio de LBM se puede simular fenómenos multifásicos, límites, y el flujo de fluido en movimiento sin resolver directamente ecuaciones de Navier –Stokes (Succi, 2001). Las características antes mencionadas son bastante atractivas porque conducen a códigos relativamente simples (Mohamad, 2011); adicionalmente, LBM puede prevenir difusión falsa (es decir numérica) resultante de esquemas de discretización tradicionales de términos convectivos (Patankar, 1980).

El simulador LBM está basado en la teoría cinética de gases y se ha convertido en una técnica numérica alentadora para simular alimentos y bioprocesos (Van der Sman, 2007), usando códigos informáticos relativamente simples (Mohamad, 2011). El LBM es adecuado para trabajar con bioprocesos unidimensionales dinámicos (es decir, en función del tiempo) con muchas especies químicas (pectina y la protopectina). Las concentraciones de especies dependen del tiempo  $t$  y una coordenada  $z$  debidamente identificado en el proceso a simular.

El LBM trata de cualquier medio compuesto por partículas ficticias en una estructura reticular ficticia. De acuerdo con sus velocidades y durante los pasos de tiempo discretos, esas partículas viajan entre los sitios adyacentes a través de enlaces vía enrejado (paso de flujo). A medida que llegan a sitios, las partículas chocan mutuamente de manera que sus velocidades se reorganizan para la subsiguiente transmisión (paso colisión). Al imponer los principios de la conservación a tal dinámica de partículas repetitivas, se puede entonces simular el comportamiento macroscópico a través de una secuencia de pasos flujo-colisión.

Gráficamente hablando, las partículas mencionadas son similares a los coches de choque en los parques de atracciones. La gente en los coches pueden ser interpretado por ejemplo, la concentración de las especies propiedad observable (la temperatura o impulso) transportado dentro del medio. Sin embargo, en lugar de ser capaz de desplazar libremente en cualquier dirección, el LBM restringe choque de flujo en un conjunto discreto de direcciones definido por la estructura reticular ficticia (Mohamad, 2011).

En LBM la entidad matemática básica es la partícula función de distribución  $f = f(r,c,t)$  regido por el transporte de Boltzmann, la función  $f$  proporciona en el tiempo  $t$  la probabilidad de encontrar partículas sobre la posición  $r$  con velocidades entre  $c$  y  $(c + dc)$ . Tomando momentos apropiados de la función  $f$  se puede evaluar las propiedades observables de interés (Mohamad, 2011). En ausencia de fuerzas externas y bajo el llamado enfoque BGK (después Bhatnagar, Grossy Krook), la ecuación de transporte de Boltzmann establece lo siguiente:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \vec{c} \cdot \vec{\nabla} f = \frac{1}{\tau} (f^{eq} - f) \quad \text{Ec. 5.17}$$

donde  $\tau$  and  $f^{eq}$  son tiempo de relajación y función de distribución de equilibrio respectivamente. En LBM la Ecuación (5.17) está expresada en términos de una estructura reticular ficticia, cuando se convierte como ecuación de Lattice Boltzmann (LBE). Presentado de otra forma (Mohamad, 2011), las estructuras enrejado se identifican como DnQm con  $n$  y  $m$  respectivamente referidas a la dimensionalidad del problema ( $n = 1 = 1-D$ ) y la velocidad del modelo (=número de función de distribución de partícula a ser numéricamente resuelta para cada propiedad observable).

En este caso, enrejado D1Q2 se usa porque el marco del modelo es dinámico 1-D. Al escribir la Ecuación (5.17) para una unión enrejado dada con  $k=1$  y  $k=2$ , respectivamente, refiriéndose a corrientes atrás y delante (desplazamiento de la partícula) se llega a LBE 1-D a saber:

$$\frac{\partial f_k(z,t)}{\partial t} + c_k \frac{\partial f_k(z,t)}{\partial z} = \frac{f_k^{\text{eq}}(z,t) - f_k(z,t)}{\tau} \quad \text{Ec. 5.18}$$

Siendo  $c_k = \Delta z_k / \Delta t$  llamada velocidad enrejado, con  $\Delta z_1 = \Delta z$  y  $\Delta z_2 = -\Delta z$  mientras  $\Delta t$  es el paso de avance del tiempo.

La discretización del espacio-tiempo de Ecuación (5.18) conduce a una ecuación algebraica cuya evaluación se realiza en dos pasos (Mohamad, 2011). Durante la colisión (tiempo de evolución), la función de distribución de partícula se actualizada desde el instante  $t$  a  $(t + \Delta t)$  para cada unión enrejado  $k$  y en cada sitio enrejado de acuerdo a:

$$f_k(z, t + \Delta t) = [1 - \omega] f_k(z, t) + \omega f_k^{\text{eq}}(z, t) \quad \text{Ec. 5.19}$$

con  $\omega = \Delta t / \tau$  el parámetro de relajación. Durante flujo (evolución espacial), los resultados de colisión se propagan a partir de un sitio a otro simplemente como:

$$f_k(z + \Delta z_k, t + \Delta t) = f_k(z, t + \Delta t) \quad \text{Ec. 5.20}$$

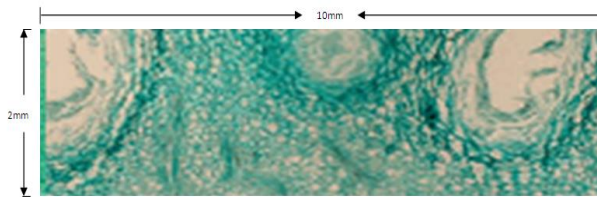
La simulación LBM está unida a propiedades macroscópicas, vía la función de distribución de equilibrio  $f^{\text{eq}}$  y el parámetro de relajación. El primero establece el fenómeno de transporte y el último prescribe el correspondiente coeficiente de transporte.

La solución numérica de las ecuaciones del modelo, se realizó utilizando un simulador computacional basado en el Método Lattice Boltzmann (LBM) adaptado por Okiyama et al., 2013 del modelo computacional de alimentos y bioprocesos via LBM adaptada para reactor por lotes en flujo continuo (Rosa et al., 2015) para la extracción de compuestos naturales para cromatografía de afinidad biospecífica (Okiyama et al., 2015). Los rendimientos de extracción simuladas a través de LBM se comparan con los datos experimentales para condiciones distintas teniendo en cuenta la influencia de la temperatura de extracción y espesor de la cáscara de naranja y mango.

## 5.2 MATERIALES Y MÉTODOS.

Las cáscaras de naranja y mango son modelados como una losa de pequeño espesor cuyas dimensiones son  $10 \times 10 \times 3$  (mm) y  $10 \times 10 \times 2$  (mm), respectivamente. Se supone que un gran número de  $N$  losas orientadas al azar, llenan uniformemente el volumen del reactor. Para los propósitos de dependencia espacial, la coordenada del eje  $z$  se alineó a la dimensión más pequeña de la superficie de la losa para transferencia de masa en una dimensión (1 - D) ubicadas en  $z = 0$ ,  $z = L = 3$  mm y  $z = 0$ ,  $z = L = 2$  mm para naranja y mango respectivamente.





**Figura 5.1** Corte transversal de las cáscaras modeladas como placas delgadas cuadradas

La estructura interna de las cáscaras comprende básicamente una capa, como se muestra en la Figura 5.1 y las suposiciones en las que se basa el modelo son las siguientes:

- La fase sólida comprende una sola capa (es decir cáscara de naranja y mango) con un espesor  $\varepsilon$  de porosidad uniforme.
- El transporte de pectina es la difusión dominante con difusividad de masa  $D_{pf}$ , debido al grosor pequeño de la losa y tiene lugar en el fluido intersticial (solución ácida) exclusivamente a lo largo de la coordenada  $Z$
- Efectos difusivos, térmicos y de pH en la fase sólida se agrupan en el coeficiente cinético de proceso de conversión protopectina - pectina
- Debido a la agitación continua, la concentración de pectina en el fluido de llenado del reactor (solución de ácido) es supuestamente uniforme en función del tiempo  $t$  (es decir, la dependencia espacial es de orden cero).

La protopectina solo se encuentra en la fase sólida donde permanece inmóvil. Siendo  $c_{pp} = c_{pp}(z,t)$  la concentración de protopectina en el tiempo  $t$  y la posición  $z$  y  $\dot{r}_{pp}$  la velocidad instantánea a la cual la pectina es transformada en protopectina. Si  $k_p$  es el coeficiente cinético de dicha conversión, la concentración de protopectina se rige por la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{\partial c_{pp}}{\partial t} = -\dot{r}_{pp} \quad , \quad \dot{r}_{pp} = k_p c_{pp} \quad \text{Ec. 5.21}$$

donde  $k_p$  agrupa los efectos de pH y temperatura y de difusión en la fase sólida. Por definición  $\dot{r}_p > 0$  se introduce el signo negativo en la ecuación por el hecho que la concentración de protopectina disminuye a lo largo del proceso.

La concentración de pectina en tiempo  $t$  y posición  $z$  en el fluido intersticial se indica  $c_{pf} = c_{pp}(z,t)$  y la velocidad de degradación de la pectina en la fase fluida es  $\dot{r}_{pd}$  y es gobernada por la siguiente ecuación resultante del balance microscópico de materia:

$$\varepsilon \frac{\partial c_{pf}}{\partial t} = \varepsilon D_{pf} \frac{\partial^2 c_{pf}}{\partial z^2} + (1 - \varepsilon) \dot{r}_{pp} - \varepsilon \dot{r}_{pd} \Leftrightarrow \frac{\partial c_{pf}}{\partial t} = D_{pf} \frac{\partial^2 c_{pf}}{\partial z^2} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \dot{r}_{pp} - \dot{r}_{pd}$$

## Ec. 5.22

---

Donde  $D_{pf}$  es la difusividad de la pectina en el fluido intersticial y  $\varepsilon$  es la porosidad de la cáscara de naranja y mango. Similar a la ecuación 5.21, la velocidad de degradación de la pectina  $\dot{r}_{pd} > 0$  se asume con la siguiente ecuación:

$$\dot{r}_{pd} = k_d c_{pf} \quad \text{Ec. 5.23}$$

En el inicio, la concentración de protopectina es  $c_{pp,0}$  y la concentración de pectina  $c_{pf,0}$  son respectivamente asignado a la fase sólida y fluidas en la losa. Esas dos condiciones iniciales son expresadas como:

$$C_{pp}(z, 0) = C_{pp,0} \quad \text{y} \quad C_{pf}(z, 0) = C_{pf} \quad \text{for} \quad 0 < z < L \quad \text{Ec. 5.24}$$


---

debido a la agitación permanente, se asume que las losas se distribuyen uniformemente por todo el reactor mientras la dependencia espacial de orden cero se asume a la concentración de pectina en el fluido de llenado del reactor,  $c_{p,r} = c_{p,r}(t)$ . Por lo tanto la Ecuación (5.21) carece de derivada parcial con respecto a la coordenada espacial  $z$ . Las condiciones límites son únicamente requeridas para la Ecuación (5.18) y se imponen en la superficie de la losa (en  $z=0$  y  $z=L$ ) como:

$$k_m [c_{pf}(0, t) - c_{p,r}(t)] = j_0(t) = +D_{pf} \left. \frac{\partial c_{pf}}{\partial z} \right|_{z=0} \quad \text{y} \quad k_m [c_{pf}(L, t) - c_{p,r}(t)] = j_L(t) = -D_{pf} \left. \frac{\partial c_{pf}}{\partial z} \right|_{z=L} \quad \text{Ec. 5.25}$$


---

Con el mismo coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  se asigna para superficie del fondo y superior. En la Ecuación (5.25), el flujo másico por unidad de área  $j_0$  y  $j_L$  son ambos positivos, es decir hacia el fluido de llenado del reactor.

La concentración de pectina en el fluido de llenado del reactor  $c_{p,r} = c_{p,r}(t)$  se evalúa mediante la adición de flujo másico por unidad de área de pectina desde todas las losas  $N_{\text{slab}}$  mientras se considera su degradación, asumida como una cinética lineal en la Ecuación (5.23). Si  $V_{\text{rf}}$  es el volumen ocupado del reactor por la fase fluida, la ecuación siguiente gobierna la situación:

$$V_{\text{rf}} \frac{dc_{p,r}}{dt} = N_{\text{slabs}} A_{\text{slab}} [j_0(t) + j_L(t)] - V_{\text{rf}} k_d c_{p,r} \leftrightarrow \frac{dc_{p,r}}{dt} = \dot{r}_{\text{pr}}, \dot{r}_{\text{pr}} = \frac{N_{\text{slabs}} A_{\text{slab}}}{V_{\text{rf}}} [j_0(t) + j_L(t)] - k_d c_{p,r}$$

**Ec. 5.26**

Donde  $A_{\text{slab}}$  es área superficial para la transferencia de pectina, la cual es la misma en el fondo ( $z=0$ ) y arriba ( $z=L$ ) de la losa. Como condición inicial en la Ecuación (5.26) se impone la concentración nula de la pectina.

$$c_{p,r}(0) = 0$$

**Ec. 5.27**

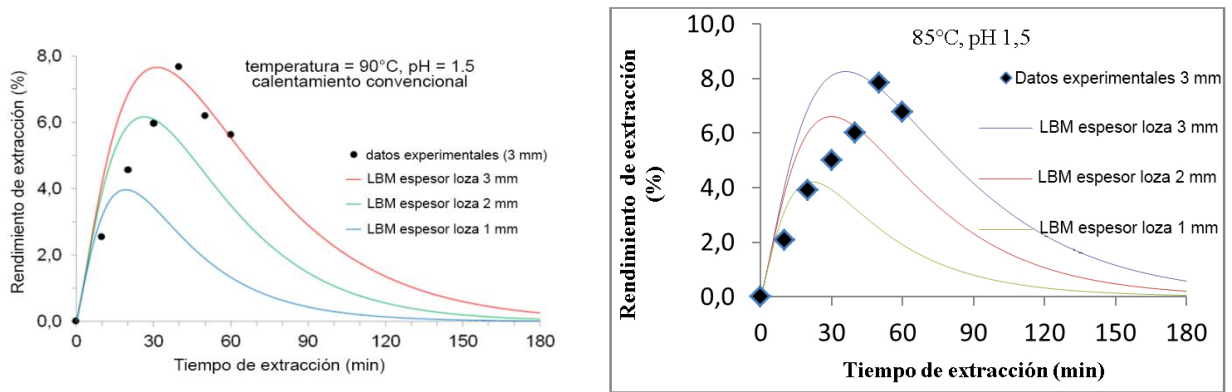
### 5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.3.1 Naranja.

Los parámetros del proceso son mostrados en la Tabla 5.1. La Figura 5.2 presenta la evolución del tiempo y el rendimiento de extracción simulados para tres grosores distintos de cáscaras (1 mm, 2 mm y 3 mm) para extracción de pectina bajo calentamiento convencional y pH = 1,5 respectivamente a (a) 90°C y (b) 85°C tomadas de las mejores condiciones encontradas en la Tabla 4.13. Simulaciones análogas para LBM por extracción de pectina bajo calentamiento con microondas a pH 1,5 y 85°C tomadas de las mejores condiciones encontradas en la Tabla 4.33 se muestran en la Figura 5.3.

**Tabla 5.1** Parámetros de extracción de pectina de cáscaras de naranja (Durán et al., 2011)

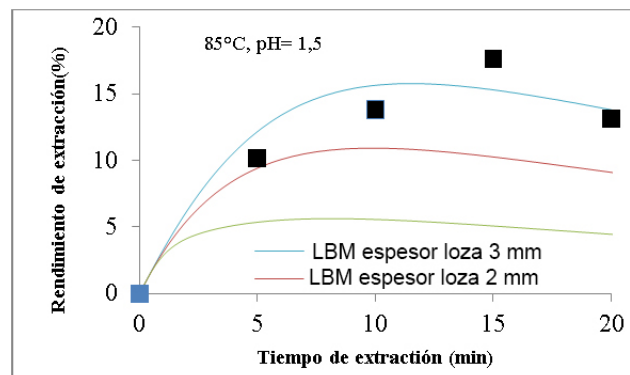
Parámetros de proceso	Valor
Grosor de losa de cáscara de naranja (longitud axial)	$L = 0,003 \text{ m}$
Área sección transversal de la losa cáscara de naranja	$A = 0,01 \times 0,01 \text{ m}^2$
Porosidad, cáscara de naranja	$\varepsilon = 0.5$
Masa total de cáscara de naranja, base seca	$m_{\text{total}} = 0,01 \text{ kg}$
Número total de losa de cáscara de naranja	$N_{\text{slabs}} = 17$
Volumen de solución ácida del reactor	$V_{\text{rf}} = 10^{-4} \text{ m}^3$



(a)

(b)

**Figura 5.2** Dato experimental y simulación LBM de extracción de pectina de cáscara de naranja por calentamiento convencional y pH 1,5. Efecto de grosor de losa sobre el rendimiento a (a) 90°C y (b) 85°C.



**Figura 5.3** Dato experimental y simulación LBM de extracción de pectina desde cáscara de naranja para calentamiento con microondas y pH 1,5. Efecto del grosor de la losa sobre el rendimiento a 85°C.

Es importante citar que el coeficiente cinético  $k_p$  (conversión de protopectina-pectina) y  $k_d$  (degradación de pectina) junto con parámetros de transporte pectina  $D$  (difusividad de fase fluida) y  $k_m$  (coeficiente de transferencia de masa) fueron evaluados por simulación LBM con los datos experimentales. Una vez que los parámetros  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $D$  y  $k_m$  se evaluaron, se asumieron iguales para losas con menor espesor (2 mm y 1 mm). La Tabla 5.2 muestra los mejores valores ajustados  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $D$  y  $k_m$  para cada escenario de extracción de pectina. Ellos son consistentes con parámetros sugeridos en estudios similares con manzanas (Minkov et al., 1996). La constante de degradación  $k_d$  es de magnitud homologa a la encontrada en (Panchev et al., 1989) para manzana a 80°C mientras el coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  resulta más bajo en naranja posiblemente porque su

modelo no tuvo en cuenta la cantidad de la degradación de la pectina.

**Tabla 5.2** Parámetros de extracción de pectina obtenidos a través de mejor ajuste de perfiles simulados contra datos experimentales.

Parámetro	Calentamiento convencional		Microondas	Minkov et al., (1996)
	90°C, pH = 1,5	85°C, pH = 1,5	85°C, pH = 1,5	90°C, pH = 1,5
$k_p$ (s <sup>-1</sup> )	$3,0 \times 10^{-3}$	$3,0 \times 10^{-3}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$9,8 \times 10^{-4}$
$k_m$ (m·s <sup>-1</sup> )	$8,5 \times 10^{-7}$	$7,8 \times 10^{-7}$	$9,5 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-5}$
$k_d$ (s <sup>-1</sup> )	$6,4 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$	No considerado
$D_{pf}$ (m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup> )	$6,57 \times 10^{-7}$	$6,57 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-5}$	$6,5 \times 10^{-11}$

En lo que se refiere al calentamiento convencional, se observa mayores velocidades de reacción a 90 °C, como se demuestra en Cho y Hwang, (2000). Mientras que los valores más altos de constante de degradación  $k_d$  y de transferencia de masa  $k_m$  conducen más rápido a un rendimiento máximo, la velocidad de conversión  $k_p$  y la difusividad de la fase líquida  $D_{pf}$  tienen poca influencia en la cinética de extracción.

La influencia de calentamiento convencional o de microondas se puede deducir mediante la comparación de la Fig. 5.2 (b) con la Fig. 5.3. La extracción de microondas conduce a rendimientos más altos de pectina con tiempos más bajos de extracción, es decir proceso más rápido (Maran et al., 2013). En consecuencia,  $k_p$ ,  $D$  y  $k_m$  resultaron superiores. El coeficiente de degradación,  $k_d$ , fue la misma para ambas formas de calentamiento, lo que sugiere que está directamente relacionada con el pH, que se mantuvo igual. En otras palabras, la degradación depende sólo de la variación de temperatura mientras que la forma de calentamiento influye en la cinética de extracción.

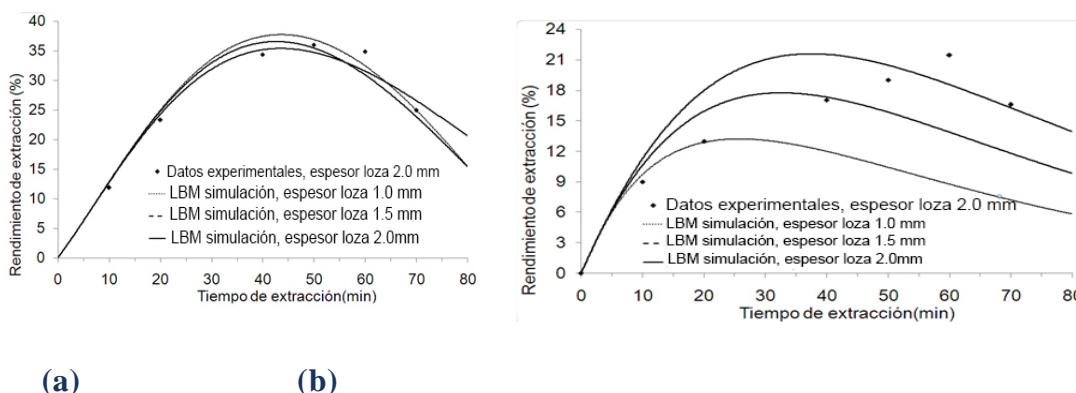
Por último, se puede analizar la influencia del espesor Figuras 5.2 a 5.4. La simulación determinó que las losas delgadas conducen a tiempos de extracción más cortos y rendimientos de extracción inferiores, como se esperaba.

### 5.3.2 Mango

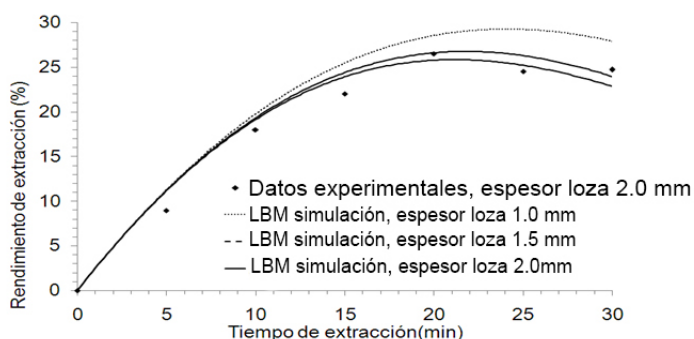
Los parámetros del proceso se muestran en la Tabla 5.3. La Figura 5.3 presenta la evolución del tiempo y el rendimiento de extracción simulados para tres grosores distintos de las cáscaras (1 mm, 2 mm y 3 mm) para extracción de pectina bajo calentamiento convencional y pH = 2 respectivamente a (a) 90°C y (b) 85°C tomadas de las mejores condiciones encontradas en la Tabla 4.24 y la Figura 5.4 muestra las simulaciones análogas LBM para extracción de pectina bajo calentamiento con microondas a pH=1,5 y 85°C, tomadas de las mejores condiciones encontradas en la Tabla 4.37. Mientras los datos experimentales solamente se refieren a losas de 2 mm de grosor, la simulación LBM se ejecutó para tres grosores de losas distintas (1,0 mm, 1,5 mm, y 2,0 mm) como una expectativa para examinar la influencia del grosor de la cáscara en el desempeño de la extracción. En la Tabla 5.4 se presenta el análisis estadístico y coeficientes de correlación.

**Tabla 5.3** Parámetros de la extracción de pectina de cáscaras de mango (Durán y Villa, 2011)

Parámetros del proceso	Valor
Grosor de losa de cáscara de mango (longitud axial)	$L = 0,002 \text{ m}$
Área de sección transversal de cáscara de mango	$A = 0,01 \times 0,01 \text{ m}^2$
Porosidad cáscara de mango	$\square = 0,5$
Masa total de cáscara de mango (base seca)	$m_{\text{total}} = 0,01 \text{ kg}$
Número total de losas de cáscara de mango	$N_{\text{slabs}} = 70$
Volumen de solución ácida del reactor	$V_{\text{rf}} = 10^{-4} \text{ m}^3$



**Figura 5.4** Rendimiento de extracción de pectina de cáscara de mango bajo calentamiento convencional y pH 2,0. Dato experimental (grosor 2 mm) y simulación LBM (grosor = 2,0, 1,5 y 1,0 mm) para extracción a (a) 90°C y (b) 85°C



**Figura 5.5** Rendimiento de extracción de pectina de cáscara de mango bajo calentamiento microondas a 85°C y pH 2,0. Dato experimental (grosor 2 mm) y simulación LBM (grosor 2,0, 1,5 y 1,0 mm) para extracción a (a) 90°C y (b) 85°C.

**Tabla 5.4** Coeficientes de correlación entre datos experimentales (rendimientos de extracción) (Durán et al., 2015) y la simulación correspondiente en LBM realizada en este trabajo para 2 mm de espesor

Escenario de extracción (grosor = 2 mm)	Calentamiento convencional a 90°C, pH = 2,0	Calentamiento convencional a 85°C, pH = 1,5	Calentamiento microondas a 85°C, pH = 1,5
Coefficiente de correlación	0,993	0,929	0,989

Junto con la difusividad de la pectina  $D_{pf}$  en el líquido intersticial y coeficiente de transferencia de pectina  $k_m$ , se evaluaron coeficientes cinéticos  $k_p$  y  $k_d$  mediante simulaciones LBM de ajuste contra cada conjunto de datos experimentales. Una vez que esos parámetros fueron afinados, se les mantuvo las condiciones para simulaciones LBM para losas con un espesor inferior (1,5 mm y 1,0 mm).

La Tabla 5.5 muestra los valores ajustados de los parámetros  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $D_{pf}$  y  $k_m$  para cada escenario de extracción de pectina experimentalmente estudiado (Durán y Villa, 2012). Al no existir reportes para cáscara de mango se comparó los resultados con pectina extraída de manzana (Minkov et al., 1996) en Tabla 5.5. Del mismo modo a lo reportado por Cho y Hwang, 2000, los coeficientes cinéticos  $k_p$  and  $k_d$  fueron ligeramente más altos a los obtenidos a 90°C con calentamiento convencional. Por otra parte, los coeficientes  $k_p$  obtenidos para calentamiento convencional son consistentes con valores referenciados por Minkov et al. (1996) y el coeficiente  $k_d$  tiene la misma magnitud a lo encontrado por Panchev et al., (1989) para extracción con manzana a 80°C.

**Tabla 5.5** Parámetros de extracción de pectina finamente ajustados obtenidos por comparación con simulación LBM de rendimientos de extracción con datos experimentales (Durán y Villa, 2012).

Parámetro de extracción de pectina	Calentamiento convencional		Calentamiento microondas	Minkov et al. (1996)
	90°C, pH = 2,0	85°C, pH = 2,0	85°C, pH = 1,5	90°C, pH = 1,5
$k_p$ , s <sup>-1</sup>	$1,0 \times 10^{-3}$	$9,0 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-5}$	$9,8 \times 10^{-4}$
$k_m$ , m·s <sup>-1</sup>	$7,0 \times 10^{-7}$	$7,0 \times 10^{-7}$	$1,5 \times 10^{-6}$	$6,6 \times 10^{-5}$
$k_d$ , s <sup>-1</sup>	$5,5 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$	$5,1 \times 10^{-4}$	No considerado
$D_{pf}$ , m <sup>2</sup> ·s <sup>-1</sup>	$4,0 \times 10^{-4}$	$3,0 \times 10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-11}$

El coeficiente de transferencia de masa  $k_m$  es más bajo en el presente estudio (Tabla 5.5) que el reportado por Panchev et al. (1989), posiblemente porque este estudio contempló la degradación de pectina. Diferencias en el orden de la magnitud obtenida para difusividad de la pectin  $D_{pf}$  en el

fluido intersticial puede ser debido a la suposición que la difusión de la pectina en la fase sólida se agrupo en el coeficiente cinético protopectina a pectina  $k_p$ .

Se puede afirmar que tal suposición podría causar las discrepancias entre los datos experimentales y simulaciones numéricas como se evidencia en la Figura 5.3 (b). Por otra parte, esas discrepancias pueden ser igualmente asumidas a la degradación cinética de primer orden. No sólo las diferencias entre rendimiento experimental y simulados sino también al mejor ajuste de los parámetros del modelo de la Tabla 5.5 que pueden ser diferentes si esos fenómenos adicionales se tienen en cuenta en la próxima versión mejorada del simulador LBM .

La influencia del mecanismo de calentamiento (a la misma temperatura) puede inferirse comparando las curvas de la Figura 5.4. La extracción con microondas origina rendimientos más altos con tiempos bajos de extracción, es decir la extracción con microondas es un proceso más rápido (Maran et al., 2013). El coeficiente de degradación fue básicamente el mismo para ambos mecanismos de calentamiento ( $k_d = 5,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ), sugiriendo que está más influenciado por temperatura (85°C en ambos escenarios) que por pH (el cual varió desde 2,0 a 1,5).

Por último, el análisis de la posible influencia del espesor de la losa, Figuras 5.4 (a) - (b) y 5.5, sugiere que los parámetros  $k_p$ ,  $k_d$ ,  $D_{PF}$  y  $k_m$  no dependen de espesor de la losa, y por lo tanto lasas delgadas requieren menores tiempos de extracción. Esto es más evidente en la extracción tradicional que con la extracción con microondas.

## 5.4 CONCLUSIONES

La simulación de la extracción de pectina requiere la solución de ecuaciones diferenciales acopladas incluso si se basa en modelos dinámicos unidimensionales y el método Lattice Boltzmann (LBM) emerge como una técnica interesante de solución numérica. El uso de código previo LBM para bioprocesos fue adecuado para simular extractos de cáscaras de naranja y mango en solución ácida bajo calentamiento convencional o microondas y reproduce comportamientos similares a los datos experimentales y las discrepancias puede deberse a las suposición de la cinética de degradación de primer orden y la influencia de agrupar efectos térmicos y de pH en el coeficiente cinético de protopectina a pectina. La simulación LBM sugiere que la velocidad de degradación de la pectina depende principalmente de la temperatura (para el mismo pH) mientras que el mecanismo de calentamiento influencia en la cinética de extracción.

## 5.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Bochkov, A. y Zaikov, G.** Chemistry of the glycosidic bond, formation and cleavage, Oxford, Pergamon Press. 1979.
- Cho Y.J. y Hwang J.K.** Modeling the yield and intrinsic viscosity of pectin in acidic solubilization of apple pomace. Journal of Food Engineering. 44(2): 85-89. 2000.  
Consultado el 2015.07.02.



- Durán, R. y Villa, A.** Comparación de parámetros moleculares de pectina extraída de cascaras de naranja por calentamiento convencional y microondas. Memorias libro resúmenes Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos ISBN 978-84-9048-168-4. pág. 229. ValenciaEspaña 13-16 de enero 2014.
- Durán, R. y Villa, A. L.** Comparison of molecular parameters of pectin extracted from vallenato mango peel by conventional and microwave heating. Latin American simposium of Food Science. Nov. 3 – 6. Campinas – Brasil. 2013.
- Durán, R. y Villa, A.** Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de mango usando metodología de superficie de respuesta. Participación en el VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos. Perú. 2011.
- Durán, R. y Villa, A.** Optimum extraction of pectin of vallenato mango peel by microwave heating. Participación en el congreso mundial de alimentos. Ponencia. Brasil. 2012.
- Durán, R.; Flórez, M.T. y Villa, A.** Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de naranja usando metodología de superficie de respuesta. Memorias XXVI Congreso Colombiano de Ingeniería Química. ISSN 1692-925x. Barrancabermeja, Colombia. Septiembre 21-23 de 2011.
- Duran, R.; Rabi, J.A; Villa, A.L.; Ribeiro, R. y Lee, S.** Pectin extraction from mango peels in batch reactor: dynamic one-dimensional modeling and lattice Boltzman simulation. Chemical Product Process Modeling. 10(3): 203–210. 2015.
- Fraeye, R. A.; Duvetter, T.; Verlent, I.; Hendrickx, M. y Loey, A.** Influence of pectin properties and processing conditions on thermal pectin degradation. Food Chemistry. 105: 555–563. 2007
- Garna, H.; Mabon, N.; Nott, K.; Wathelet, B. y Paquot, M.** Kinetic of the hydrolysis of pectin galacturonic acid chains and quantification by ionic chromatography. Food Chemistry. 96: 477–484. 2006.
- Graham, R. y Shepherd, A.** Pilot Plant Production of Low-Methoxyl Pectin from Citrus Peel. J. Agric. Food Chem. 1(16): 993–1001. 1953.
- Maran, J.; Sivakumar, V.; Thirugnanasambandham, K. y Sridhar, R.** Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel, Carbohydrate Polymers. 97: 703-709, 2013.
- Minkov, S.; Minchev, A. y Kaev, K.** Modeling of the hydrolysis and extraction of apple pectin. Journal of Food Engineering. 29: 107–113. 1996.
- Mohamad, A.A.** Lattice Boltzmann method: fundamentals and engineering applications with computer codes. London: Springer-Verlag, 2011.
- Okiyama, D. C. G. y Rabi, J.A.** Lattice-boltzmann. simulation of transport phenomena in agroindustrial biosystems. In: Kora AB, editor. Advances in computational modelingresearch: theory, developments and applications. New York: Nova Science Publishers. pp 79–104. 2013.
- Okiyama, D. C. G.; Kamimura, E.S. y Rabi, J.A.** Biospecific affinity chromatography: computational modelling via lattice Boltzmann method and influence of lattice-based dimensionless parameters. International Journal Biotechnology Well Industry. 4:40–50. 2015.
- Panchev, I. N.; Kirchev, N.A. y Kratchanov, C.** Kinetic model of pectin extraction. Carbohydr.Pol. 11: 193-204. 1989.
- Patankar, S. V.** Numerical heat transfer and fluid flow. Washington DC: Hemisphere Publishing Corporation. 1980

- Rosa, R.H.; Von Atzingen, G. V.; Belandria, V.; Oliveira, A. L.; Bostyn, S. y Rabi, J. A.** Lattice Boltzmann simulation of cafestol and kahweol extraction from green coffee beans in high-pressure system. *Journal Food Engineering*. 2015. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng>.
- Schwartzberg, H.G.** Continuous counter-current extraction in the food industry. *Chemical Engineering. Progress*. 76: 67–85. 1980.
- Sirisakulwat, S.; Nagel, A.; Sruamsiri, P.; Carle, R. y Neidhart, S.** Yield and Quality of Pectins Extractable from the Peels of Thai Mango Cultivars Depending on Fruit Ripeness. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 56: 10727–10738. 2008.
- Speiser, R.; Eddy, C. R. y Hills, C. H.** Kinetics of Deesterification of Pectin. *J. Phys. Chem.* 49(6): 563–579. 1945.
- Succi, S.** The lattice Boltzmann equation for fluid dynamics and beyond. Oxford: Oxford University Press. 2001.
- Thibault, J.-F.; Renard, C. M. G. C. y Axelos, A. V.** Studies of the length of homogalacturonic regions in pectins by acid hydrolysis. *Carbohydr. Res.* 238: 271-286. 1993.
- Van der Sman R. G. M.** Lattice Boltzmann simulation of microstructures. In: Sablani, S.S.; Rahman, M.S.; Datta, A. y Mujumdar, A.R. editors. *Handbook of food and bioprocess modeling techniques*. New York: CRC Press: 15–39. 2007.
- Wang, J.; Wiesenborn, D.P.; Schwarz J.G. y Chang K.C.** Continuous, countercurrent extraction of pectin from sunflower heads. *Transactions of the ASAE*. 40: 1649-1654. 1997.
- Wiesenborn, D.P.; Wang J.; Chang K.C. y Schwarz J.G.** Comparison of continuous and batch processes for pectin extraction from sunflower heads, *Industrial Crops and Products*. 19: 171-181. 1999.

## 6. CAPÍTULO 6. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE PECTINAS EXTRAÍDAS DE MESOCARPIO Y EXOCARPIO DE FRUTOS DE NARANJA VALENCIANA (*Citrus sinensis*) Y MANGO VALLENATO (*Mangifera indica L.*)

### 6.1 INTRODUCCIÓN

La reología de alimentos tiene muchas aplicaciones en la aceptabilidad, procesamiento y la manipulación de alimentos, en el control de la materia prima antes de su procesamiento, de productos intermedios durante la fabricación y en productos terminados después de la producción (Barbosa-Cánovas, et al 1996), siendo los datos reológicos necesarios en cálculos de ingeniería de procesos (Liu et al, 2006), en la determinación de la funcionalidad del ingrediente en el desarrollo de productos; en pruebas de validez y en la evaluación de la textura de los alimentos por correlación con datos sensoriales (Andrade et al, 2010), ya que las propiedades reológicas de los fluidos pueden variar considerablemente, incluso dentro de la misma categoría de productos (Steffe y Daubert, 2006).

En los ensayos reológicos dinámicos se aplica de forma oscilatoria una velocidad de deformación sobre un fluido y se mide la amplitud de la respuesta del esfuerzo de corte y del ángulo de fase entre el esfuerzo de corte y la deformación. Este tipo de ensayo permite determinar la relación entre el componente elástico y viscoso de un material y cuantificar en qué medida se comporta como sólido o como líquido mediante una serie de funciones viscoelásticas que se representan con el módulo de almacenamiento,  $G'$ , que representa la componente elástica del producto (Ec. 6.1), el módulo de pérdida  $G''$  que representa su carácter viscoso (Ec. 6.2) y el módulo de viscosidad compleja,  $\eta^*$  (Ec. 6.3) que pueden expresarse de la siguiente manera:

$$G' = G^* \cos \delta = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\right) \cos \delta \quad \text{Ec. 6.1}$$

$$G'' = G^* \sin \delta = \left(\frac{\tau_0}{\gamma_0}\right) \sin \delta \quad \text{Ec. 6.1}$$

En la que  $\tau_0$  y  $\gamma_0$  son, respectivamente, las amplitudes de las ondas del esfuerzo y de la deformación y  $\delta$  es el ángulo de desfase. Si el fluido es puramente elástico,  $\delta=0^\circ$  y  $G^*=G'$ ,  $G''=0$ . En un fluido viscoso ideal  $\delta=90^\circ$  y  $G''=G^*$ ,  $G'=0$ .

$$|\eta^*| = \frac{G^*}{\Omega} = [(\eta')^2 + (\eta'')^2]^{1/2} \quad \text{Ec. 6.3}$$

Donde  $G^*$  recibe el nombre de módulo complejo o dinámico y  $\Omega$  es la frecuencia. La parte real que corresponde a la viscosidad dinámica  $\eta'$  representa la componente viscosa en fase entre el esfuerzo y la velocidad de deformación, y la parte imaginaria  $\eta''$  es la componente elástica o desfasada. Los parámetros  $G''$  y  $\eta'$  se pueden considerar como una contribución viscosa asociada con una disipación de energía hecha sobre el fluido, mientras  $G'$  y  $\eta''$  una contribución asociada con la habilidad del fluido de almacenar energía. Este tipo de ensayo permite determinar la proporción entre el componente elástico y viscoso de un material y cuantificar en qué medida se comporta como sólido o como líquido (Mota, et al, 2006).

Se puede encontrar un gran número de posibilidades que cada autor considera adecuada, pero prácticamente todos ellos se basan en los modelos de Maxwell y Kelvin. El modelo de Maxwell representa el comportamiento de las sustancias viscoelásticas como una combinación en serie de un muelle y un pistón. Sin embargo el elemento de Kelvin utiliza ambos elementos en paralelo. Estos modelos son muy sencillos y en muy pocos casos correlacionan adecuadamente los resultados experimentales; por eso se pueden obtener mejores resultados con el modelo de Burgers, el cual consta de un elemento de Maxwell y otro de Kelvin en serie. Por otra parte, para conseguir mejores ajustes de los datos experimentales se suelen utilizar los modelos denominados generalizados, que se obtienen superponiendo el suficiente número de elementos de Maxwell o Kelvin. Lógicamente la calidad de los ajustes mejora, a costa de introducir modelos con un mayor número de parámetros.

La pectina se usa en la industria alimentaria como espesante, texturizador, emulsificador y estabilizador en jaleas y mermeladas, productos de confitería, productos lácteos, preparados de frutas, relleno de panadería, glaseados y escarchados; sustitutos de grasa en cremas para untar, aderezos para ensaladas, helados y emulsionado para productos cárnicos (Liu et al, 2006). En general, las soluciones de pectina comercial se comportan como pseudoplástico, el cual es dependiente de la materia prima y las condiciones de extracción (Yoo et al, 2009). Las propiedades viscosas de soluciones de pectina son importantes en productos alimenticios, especialmente en productos a base de frutas tales como zumos de frutas, jaleas y mermeladas de frutas debido al aumento de la viscosidad que se desea porque da una mejor sensación en la boca y una mayor sensación de frutalidad y también dulzor en el producto final. Jaleas y mermeladas, que incluyen pectina en su formulación son sólidos viscoelásticos, donde la relación de la viscosidad a la elasticidad depende del grado de esterificación de la pectina; las condiciones de pH y del tipo de pectina que se utiliza en el proceso (Javanmard et al, 2010).

El poder gelificante depende directamente de la longitud de la cadena molecular, del tamaño molecular, de la pureza, el grado de esterificación, grado de acetilación, azúcares neutros, entre otros. El proceso de gelificación con pectina de alta esterificación requiere agua, azúcar y ácido, donde el azúcar desarrolla una acción deshidratante sobre la pectina y la lleva al límite de la solubilidad y el ácido, libera iones hidrógeno positivos, neutraliza la acción de los iones carboxilos negativos, reduce al mínimo el aumento de la carga eléctrica y la disociación de la pectina, y favorece las uniones físicas de sus moléculas. De la acción mutua entre el azúcar y el ácido sobre la pectina en solución, a temperatura suficiente para facilitar la solubilización y las uniones físicas de los componentes, origina la estructura reticular que, se solidifica en forma de gel. Esta se realiza en dos pasos: la parte hidrofóbica de la pectina, intenta agruparse para que el contacto con el agua remanente sea lo más pequeña posible (primera agregación de las cadenas) y luego se forman puentes de hidrógeno entre grupos carboxilos libres no disociados que estabilizan los agregados formados.

La pectina con alto grado de esterificación necesita menos ácido para la estabilización y formación de la red gel que pectinas con bajo grado de esterificación y para que haya gelificación se puede tener un contenido bajo de azúcar con un valor bajo de pH (cercano a 2,8) o altos valores de pH

(3,2) con alto contenido de azúcar y un contenido de sólidos soluble mínimo de 55% (Yoo *et al*, 2003). De tal manera que puede pasar que la gelificación no ocurra debido a la falta de sitios suficientes de vinculación o unión (gel permanece líquido o altamente viscoso); o también que el valor de pH y sólidos soluble coincidan perfectamente, resultando un producto bien gelificado. Otra situación que puede ocurrir es que haya tantos sitios de unión que la gelificación comienza a temperaturas por debajo de la temperatura de llenado y la gel formada será parcialmente destrozada (textura blanda y viscosa), llamada pregelación (Francis y Bel, 1975).

La pectina es utilizada para mejorar la consistencia y estabilidad de las pulpas en bebidas a base de jugos y actúa como estabilizante de las proteínas en ambiente ácido (por ejemplo en productos que contengan leche y jugo de fruta). En productos comerciales como Aglupectin HM con 67% de esterificación se sugiere utilizar una dosis de 0,2-0,4 para garantizar buena viscosidad, buena palatabilidad, buena estabilidad para fibras y células en suspensión, y buena conservación de los aromas originales.

En la vida útil de un yogurt, el pH disminuye al transcurrir el tiempo y la acidez aumenta, debido a la acción del cultivo iniciador *Streptococcus thermophilus* y *Lactobacillus bulgaricus*, los cuales provocan en la leche una fermentación ácido láctica por la hidrólisis enzimática de la lactosa en glucosa y galactosa, siendo la glucosa posteriormente descompuesta en ácido láctico. Esta formación de ácido láctico provoca un descenso del pH que tiene lugar no solo durante la incubación, sino también durante el almacenamiento del yogurt. Normalmente, la sinéresis aumenta con el tiempo de almacenamiento, por eso la adición de pectina tiene la tendencia de ligar el agua embebida en la estructura del gel mejorando de manera general la hidratación de las proteínas e impidiendo la secreción de agua de la estructura. Se encontró que concentraciones de 0,1 – 0,2% de pectina GENU (LM 104 AS-YA y LM 106 AS-YA) mejoraba las propiedades reológicas de yogurt semidescremado (Bellavita y Guanaja, 1998) y que 0,15% de pectina GENU tipo LM-106AS-YA, presenta un mejoramiento en las propiedades reológicas, químicas y sensoriales del yogurt (Castillo et al., 2004). Una concentración de 0,3% de almidón de ñame ospino y 0,6% de pectina ITAL 1000Y como estabilizante en la elaboración de yogurt tipo batido, aumentó la viscosidad durante el almacenamiento sin afectar el comportamiento reológico característico del yogurt ni sus características físico-químicas y sensoriales (Mendoza et al., 2007).

Otra aplicación de las pectinas es en películas o biopelículas (capa delgada de material de origen biológico formada directamente sobre la superficie de los alimentos) para proteger el producto contra los efectos del oxígeno, el agua, la humedad y la luz directa, aprovechando las propiedades de barrera, el peso ligero, flexibilidad y el bajo precio de las biopelículas (Márquez, 2008). Las propiedades moleculares de la pectina, aseguran las buenas propiedades físicas y mecánicas (Arévalo, 1996), por ejemplo, el espesor que influencia sobre la permeabilidad al vapor de agua, la humedad, solubilidad en agua, brillo, color y opacidad, resistencia a la tracción y permeabilidad del agua.

En el capítulo 4, se encontró el procedimiento óptimo para obtener pectinas de alto metoxilo por calentamiento convencional. Por eso el objetivo de este capítulo es evaluar el comportamiento reológico de la pectina obtenida por este procedimiento para identificar y probar su uso en diferentes productos.

## 6.2 MATERIALES Y MÉTODOS

**Diseño experimental.** Se utilizó un diseño de bloques completamente al azar (DBCA) bloqueando los tipos de pectinas (experimental y comercial al 0,25%-0,5% p/p), con arreglo factorial de  $3^3$  para los factores, temperatura (30, 50, 70) °C, pH (2,2- 2,8- 3,4) y °Brix (55, 65, 75), para la variable de respuesta  $G'$ ,  $G''$ . El análisis estadístico se realizó con el software Statgraphics centurión XVII al 95% de confianza.

**Preparación y montaje de las muestras de pectinas.** Las muestras se prepararon en vasos plásticos de 5 mL, agregando 0,0625 g y 0,125 g de pectina en agua para lograr concentraciones de 0,25 y 0,5%. El pH se ajustó a los valores establecidos, con ácido cítrico, se calentó a 60°C durante 15 minutos hasta disolución y se agregó sacarosa hasta lograr los sólidos solubles (°Brix) establecidos. Las muestras se dejaron enfriar durante 24 h para realizar las lecturas (Fizman et al., 1984). El contenido en sólidos solubles se determinó en un refractómetro digital RX-1000 y el pH con pH-metro digital Crisson Micro-pH 2000.

**Identificación del comportamiento viscoelástico.** Las muestras se dejaron enfriar durante 24 h para lectura en reómetro de mediciones oscilatorias AR 1500 ® (AT Instrument, 2010) con geometría de plato paralelos estándar con plato superior de 40 mm y con un GAB de 1500 micrómetros (ubicado en el laboratorio de reología de la Universidad de Córdoba) y un sistema de control de temperatura de Plato Peltier, usando una geometría de plato cono truncado (0,04 rad con ángulo;  $\varphi = 5,0$  cm), programado para realizar las mediciones a la temperatura establecida en el diseño, determinando el módulo de almacenamiento  $G'$  y el el módulo de pérdida  $G''$  y la viscosidad compleja. Se realizó el barrido de oscilación o deformación para determinar hasta donde la muestra presenta un comportamiento lineal. Posteriormente se realizó el barrido de frecuencia para conocer su comportamiento cuando es sometido a un determinado esfuerzo e identificar si se trata de fluido elástico o viscoso.

### 6.2.1 Aplicación de las pectinas

a. **Bebida refrescante.** Se evaluó la pectina en un refresco de mora con pectina de mango y naranja, aplicando la norma NTC 5514, establecida para la elaboración de un refresco, evaluando el sabor, aceptación y viscosidad de dos bebidas preparadas con la misma concentración de pectina (comercial y experimental), utilizando el test de triángulo para la prueba sensorial.

b. **Yogurt bajo en grasa tipo batido con pectina como estabilizante.** Se utilizó un diseño completamente al azar con siete tratamientos, tres con pectina extraída de cáscaras de naranja (T1, T2 y T3) y tres con pectina comercial en concentraciones de 0,15, 0,3, 0,45 % (T4, T5 y T6) y un tratamiento sin adición de pectina (T7) como referencia (testigo).

Se utilizó leche fresca de vaca con menos de tres horas de ordeño, filtrada y descremada a 33°C en centrifuga hasta un 2% de grasa. Se ajustó la materia grasa a 1,5%, utilizando 2,96% de leche en polvo descremada (Colanta, Medellín, 0,31% de materia grasa) y se pasteurizó a 85°C y 30 min. Se dejó enfriar hasta 42°C y se adicionó 0,0183% de sucralosa que se agitó para disolverla. Se adicionó el cultivo láctico liofilizado *Streptococcus thermophilus* y *Lactobacillus bulgaricus* y se agitó constantemente durante la inoculación hasta alcanzar una acidez de 0,58 % de ácido láctico y pH 4,74. Transcurridas 3 horas y 15 minutos, se disminuyó la temperatura a 10°C y se agitó vigorosamente. Se adicionó la pectina como estabilizante en las diferentes concentraciones. Se empacó en envases plásticos previamente esterilizados de 120 mL, 250 mL y 1 L, se refrigeró y almacenó a una temperatura de 5°C ± 1°C.

Al yogurt se le evaluó, la acidez (942.05/90 de A.O.A.C), pH (10.041/84 A.O.A.C), sinéresis (centrifugación, 15 min, 1500 rpm), densidad (picnómetro) y viscosidad (Ostwald) con tres repeticiones cada semana durante 28 días y el análisis sensorial (olor, sabor, cuerpo, viscosidad, aroma y defectos en el olor) evaluado por siete jueces entrenados según norma NTC 4129, se realizó diez días después de haber elaborado el yogurt empleándose una prueba discriminativa de comparaciones múltiples con yogurt comercial. El grupo de catadores fueron estudiantes del programa de Ingeniería Agroindustrial de la Universidad Popular del Cesar, los cuales fueron entrenados para conformar el panel sensorial.

El yogurt correspondiente al deseado u óptimo se caracterizó por, contenido de materia grasa (Gerber), proteínas (12.1.07 - A.O.A.C 1984), sólidos totales (A.O.A.C 16032, 1984 modificado), cenizas (AOAC, 2000), humedad (método 16.023 - A.O.A.C 1984), densidad (Termo lactodensímetro), acidez (titulación potenciométrica), determinación de contenido calórico teórico (relación), recuento de coliformes totales y *E. coli*, recuento de mohos y levaduras.

c. **Biopelícula comestible.** Se utilizó como matriz polimérica solución de pectina de cáscaras de naranja al 2% p/p en agua destilada con agitación magnética a 1500 rpm durante 1 hora a 40°C y como emulsificante glicerol a 0,2 g de glicerol por gramo de matriz polimérica. Las dos soluciones fueron mezcladas con agitación mecánica a temperatura ambiente por 10 minutos para su homogeneización total y un control (C) con pectina comercial.

Las películas fueron producidos por la técnica de Casting o moldeo por triplicado (Sobral et al., 2001), para obtener películas con 80 mm de espesor, y secadas a 30°C (± 0,5 °C) durante 72 horas en una estufa con circulación de aire. Las películas se acondicionaron en desecadores a 25°C y 58% de humedad relativa (con solución saturada de NaBr) durante 5 días. Las películas se

obtuvieron preparando soluciones de quitosano con pectina en mezcla 0:100; 25:75; 50:50; 75:25 y 100:0.

Inicialmente se realizó inspección visual y táctil, para establecer que se presenta una superficie continua y homogénea, libre de fisuras, partículas insolubles o poros abiertos. Para medir el espesor se utilizó un Micrometro digital Mitutoyo (Coolant Proof Micrometer, IP-65, Kawasaki, Japón), con precisión de 0,001 mm, a través de la media aritmética de 10 medidas aleatorias de la superficie (Sobral et al., 2001). Para la determinación de la humedad, las películas de 2x3 cm se secaron en un horno de convección forzada a 105°C, hasta peso constante. La prueba de solubilidad en agua se realizó sobre las partes resultantes de las películas utilizadas en la determinación de humedad, que se ubicaron en beaker con 50 mL de agua destilada, por un tiempo de 24 horas con agitación constante en un sheaker a temperatura ambiente. Las muestras se secaron al ambiente, y se registró el peso para calcular el porcentaje de solubilidad en agua.

El brillo se determinó con un Glosímetro Novo-Gloss™ 20° y 60° de ángulos simples (RHOPPOINT Instrumentation Ltda, Inglaterra) de acuerdo con la norma ASTM D523 (1999), colocando las películas en una placa negra y leída en ángulos de incidencia de 20° y 60° haciendo 10 determinaciones por muestra. El color de las películas fue determinado en colorímetro Miniscan XE (HunterLab) trabajando con D65 y luz de día determinando **L\*** (luminosidad); **a\*** y **b\***. La opacidad fue determinada con el mismo colorímetro y el Software 3.2 (Hunterlab Associates Laboratory, 1997), calculada como la relación entre la opacidad de la muestra colocada sobre el estándar negro ( $Y_p$ ) y la opacidad de la muestra colocada sobre el estándar blanco.

Se determinó la prueba de tracción, con Texturómetro TA.XT2i (Stable Micro Systems, Surrey, U.K.) y el programa Exponent Lite Express Software v.4.0.13.0 (2007), de acuerdo con la metodología descrita en Thomazine, Carvalho y Sobral (2005). Los filmes fueron cortados en tiras de 15 mm de ancho, 100 mm de largo y 100 mm de longitud y acondicionados a 52% de humedad relativa, utilizando bromuro de sodio a 25°C durante 5 días. La distancia inicial ( $l_0$ ) fue de 50 mm, y la velocidad de tracción de 0,9 mm.s<sup>-1</sup>. La tensión a la ruptura (MPa) (tensión máxima que la película puede soportar antes del rompimiento), se calculó dividiendo la máxima carga soportada por el área de sección transversal de la película. La elongación en la ruptura (%) y el porcentaje de cambio en la longitud de la película original y el módulo elástico (ME, en MPa/%) se obtuvo a partir del cálculo de la pendiente de la porción lineal de la curva (Bilbao- Sáinz et al., 2010).

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) fue determinada por el método ASTM (1989) modificado por Gontard et al., (1992). La película se ubicó en celdas de aluminio, con gel de sílica en su interior (UR ~ 0%; presión de vapor ~ 0 Pa), con área de permeación de 12,29 cm<sup>2</sup>. Esas celdas se acondicionaron en desecadores que contenía agua destilada (UR = 100%; presión de vapor de 2642 Pa) y mantenida en estufa (BOD TE 390, Tecnal) a 25°C. El aumento de peso del sistema (celda +



película) se determinó con balanza semi-analítica (Marte, AS2000) cada 12 horas durante un período de 120 horas. La permeabilidad se calculó con la Ecuación 6.4.

$$PVA = \frac{G}{t} * \frac{e}{A(P_1 - P_2)} \quad \text{Ec. 6.4}$$

siendo: PVA la permeabilidad al vapor de agua ( $\text{g mm} \cdot (\text{m}^2)^{-1} \text{ h Pa}$ );  $G \cdot t^{-1}$ , el coeficiente angular obtenido por regresión lineal de la ganancia del sistema lineal en peso en función del tiempo ( $\text{g} \cdot \text{h}^{-1}$ );  $e$ , el espesor medio de la película (mm);  $A$ , el área de permeación de la película ( $0,0032 \text{ m}^2$ );  $(P_1 - P_2)$  la diferencia de presión de vapor entre las superficies (2642 Pa).

Se analizó la estructura interna empleando un microscopio electrónico de barrido (SEM) (HitachiTM3000, Tokio, Japón) con haz de 5kV.

Todas las mediciones se hicieron por triplicado y análisis estadístico por ANOVA mediante software Statgraphics® centurion XV (StatPoint, Inc., 2006) con comparación de medias por test de rango múltiples de Duncan con una confianza del 95%.

## 6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 6.3.1 Comportamiento viscoelástico de los fluidos.

En esta sección se muestran las figuras donde se presentan el comportamiento viscoelástico de la pectina de naranja y mango a diferentes concentraciones de pectina, sólidos totales, pH y temperatura

#### 6.3.1.1 Naranja

##### a. 0,25% de pectina experimental, 55°Brix, diferentes pH y temperatura

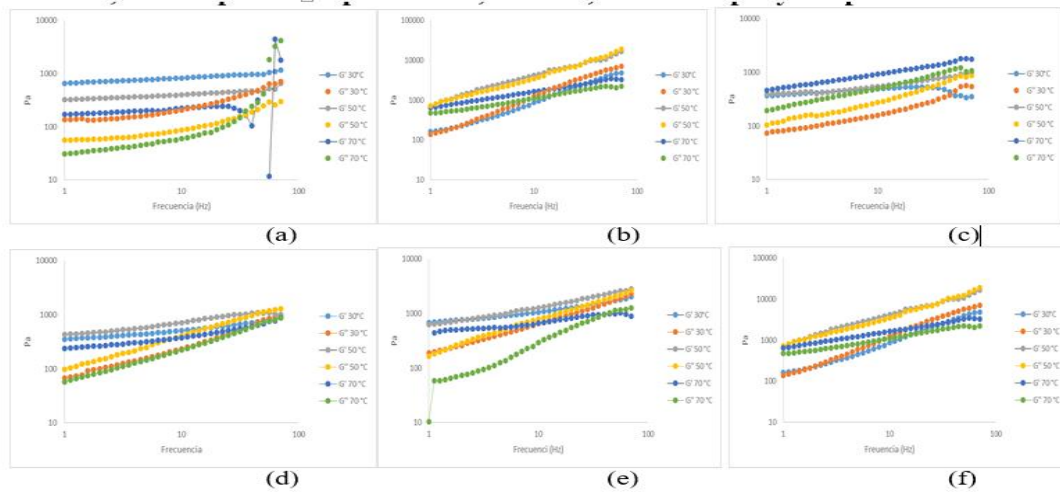


Figura 6.1. Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de naranja a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b) y pH = 3.4 (c). Pectina comercial a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (d); pH = 2,8 (e) y pH = 3.4 (f).

La Figura 6.1(a, b, c) (pectina experimental) y 6.1(d, e, f) (pectina comercial) muestra que el comportamiento es elástico a todas las temperaturas pero la pectina comercial se vuelve viscosa a esfuerzos mayores. En la Figura 6.1(b) a 50°C, el comportamiento es más elástico que a 30°C y a 70°C se vuelve viscoso pero a esfuerzos mayores en la comercial (Figura 6.1(e)). Al aumentar el pH a 3,4, a todas las temperaturas predomina el comportamiento elástico sobre el viscoso Figura 6.1(c), pero a 70°C después de una cierta frecuencia se vuelve viscoso; caso contrario en la comercial donde a 30°C es viscosa y a 70°C es elástica Figura 6.1(f), comportamiento similar al encontrado por Strom (2014).

#### b. 0,25% de pectina experimental, 65°Brix, diferentes pH y temperatura

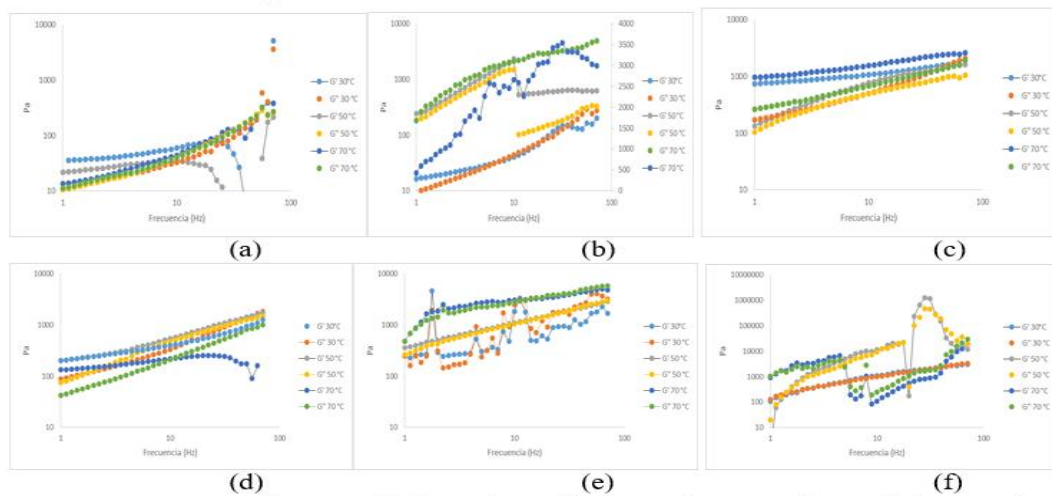
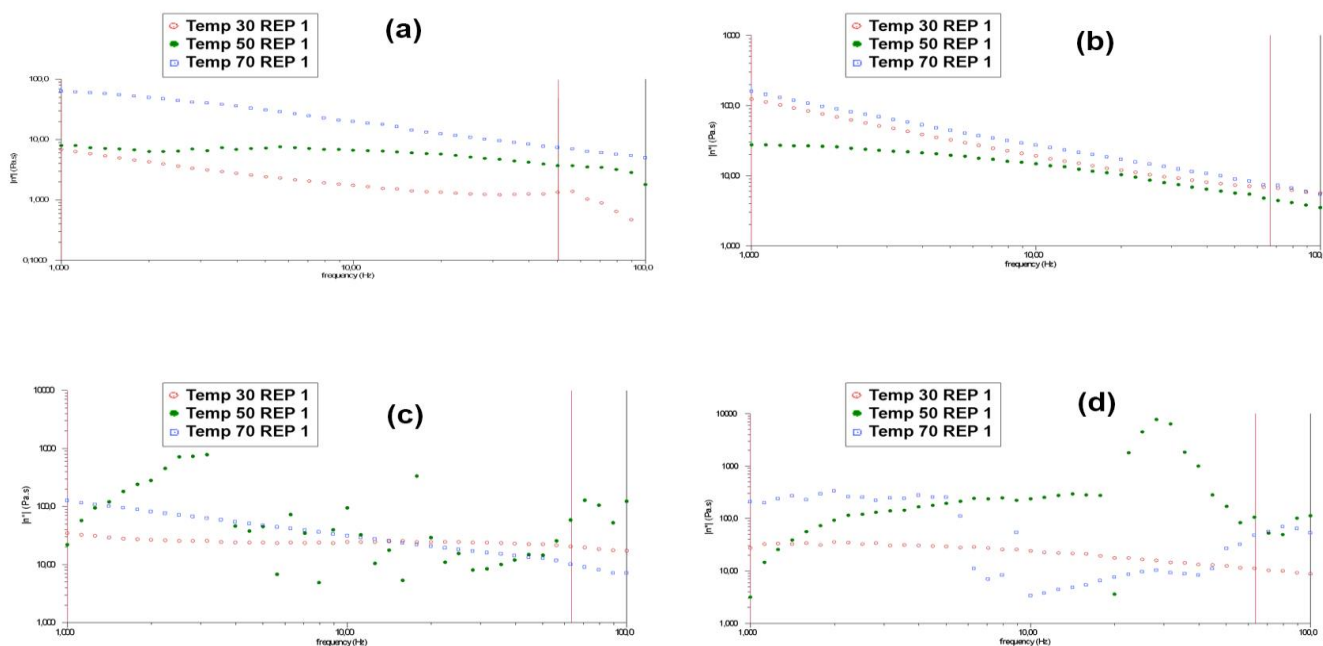


Figura 6.2. Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de naranja a 0,25% de pectina, 65°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b) y pH = 3.4 (c). Pectina comercial a 0,25% de pectina, 55°Brix; 30, 50 y 70°C y diferentes pH. pH = 2,2 (d); pH = 2,8 (e) y pH = 3.4 (f).

Al aumentar el contenido de sólidos totales, se observa que a pH de 2,2 (Figura 6.2 (a, d)) la consistencia es débil pasando fácilmente de elástico a viscoso y a pH 2,8 (Figura 6.2 (b, e)) no hay estructura sólida, completo desorden estructural y poca consistencia. El comportamiento es más elástico a pH de 3,4 (Figura 6.2(c)) pero en la comercial (Figura 6.2(f)) el comportamiento es similar al pH anterior de 2,8.

En la Figura 6.3 se muestra la viscosidad compleja de 0,25 a pH 3.4, 55° y 65 °Brix a diferentes temperatura encontrándose que a 55 °Brix (Figura 6.3(a)), la viscosidad desciende a medida que aumenta la frecuencia (pseudoplástico), con excepción del fluido a 50°C, donde a cierta frecuencia aumenta la viscosidad, pareciendo un comportamiento de fluido dilatante. Comportamiento similar presentó el trabajo realizado sobre la reología de yema de huevo deshidratada producida por la desnaturalización de la proteína que aumentan el entrelazamiento entre las moléculas y por ende una gelificación parcial provocando un efecto inverso de la temperatura (Guerrero et al, 2000). Al aumentar el contenido de sólidos (Figura 6.3(b)), todos presentan un comportamiento como fluido pseudoplástico.



**Figura 6.3.** 1 Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectina experimental de naranja a 0,25%; 30, 50 y 70 °C; pH 3,4 y diferentes °Brix. 55 °Brix (a), 65°Brix (b) y pectina comercial 0,25%; 30, 50 y 70°C, pH 3,4, 55° Brix(c) y 65°Brix (d).

En la Figura 6.3 se muestra la viscosidad compleja de 0,25 a pH 3.4, 55° y 65 °Brix a diferentes temperatura encontrándose que a 55 °Brix (Figura 6.3(a)), la viscosidad desciende a medida que aumenta la frecuencia (pseudoplástico), con excepción del fluido a 50°C, donde a cierta frecuencia aumenta la viscosidad, pareciendo un comportamiento de fluido dilatante. Comportamiento similar presentó el trabajo realizado sobre la reología de yema de huevo deshidratada producida por la desnaturalización de la proteína que aumentan el entrelazamiento entre las moléculas y por ende una gelificación parcial provocando un efecto inverso de la temperatura (Guerrero et al, 2000). Al aumentar el contenido de sólidos (Figura 6.3(b)), todos presentan un comportamiento como fluido pseudoplástico.

**c. 0,25% de pectina experimental, 75°Brix, diferentes pH y temperatura**

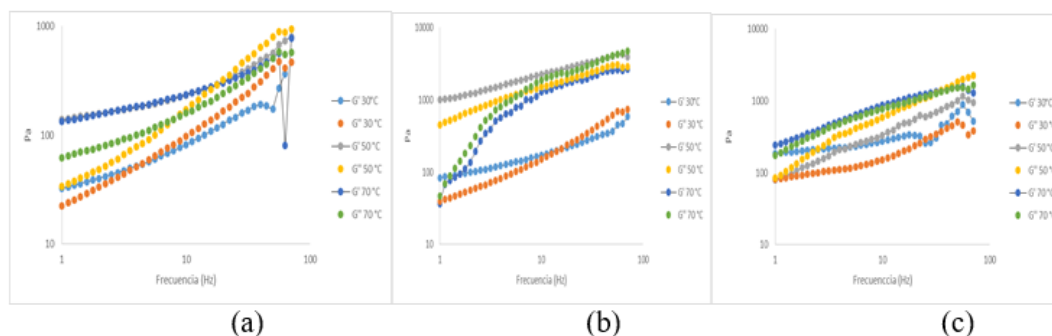


Figura 6.4. Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de naranja a 0,25% de pectina, 75°Brix, a 30, 50 y 70°C y pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b); pH = 3,4 (c)

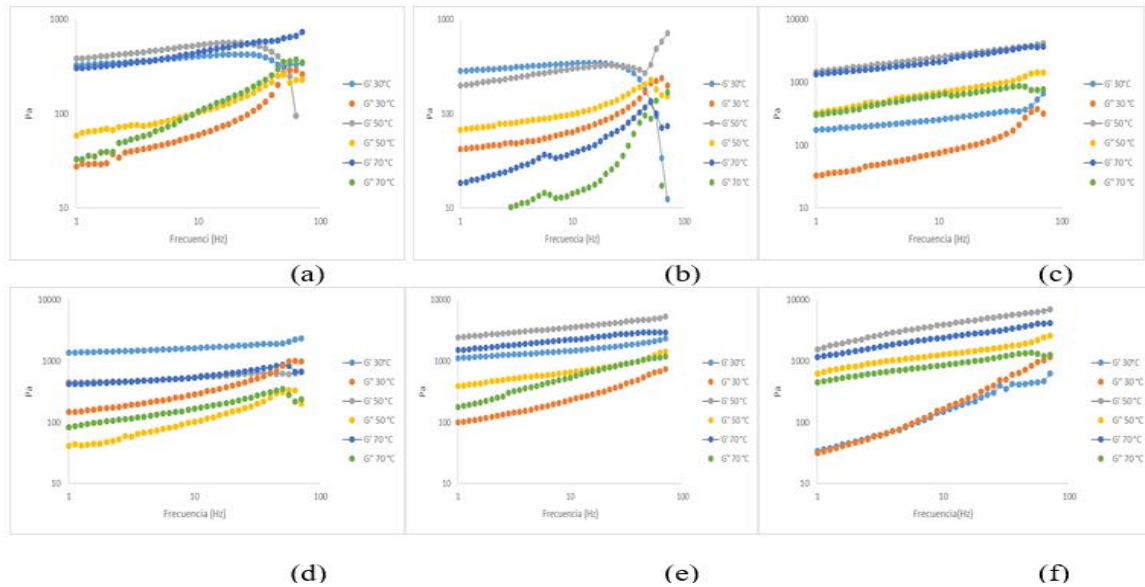
A pH 2,2 y 30°C el comportamiento es elástico pero se deforma a frecuencias bajas, tiende a viscoso y a temperaturas altas es completamente viscoso (Figura 6.4(a)); al aumentar la temperatura este fluido tiende a deformarse ocasionando una ruptura entre sus enlaces de hidrógeno lo cual con lleva a la degradación de su cadena ramificada, convirtiéndolo en un fluido más viscoso con tendencia a líquido. A pH 2,8, el comportamiento es viscoso a 30 y 70°C pero elástico a 50°C (Figura 6.4(b)) y caso contrario sucede a pH 3,4 donde a 30°C es elástico, a 50°C es viscoso y a 70°C el comportamiento no es definido (Figura 6.4(c)). Con pectina comercial no hay registro porque la muestra se pregelifica y solidifica.

**d. 0,5% de pectina experimental, 55°Brix, diferentes pH y temperatura**

Con pectina al 0,5%, 55 °Brix y pH 2,2, hay formación de gel, pero es una gel muy débil, no es consistente pero su estructura es homogénea; al aumentar el pH a 2,8 y 3,4, la gel es más fuerte y consistencia blanda, pero presenta una ligera sinéresis (presencia de gotas de agua) (Figura 6.5).

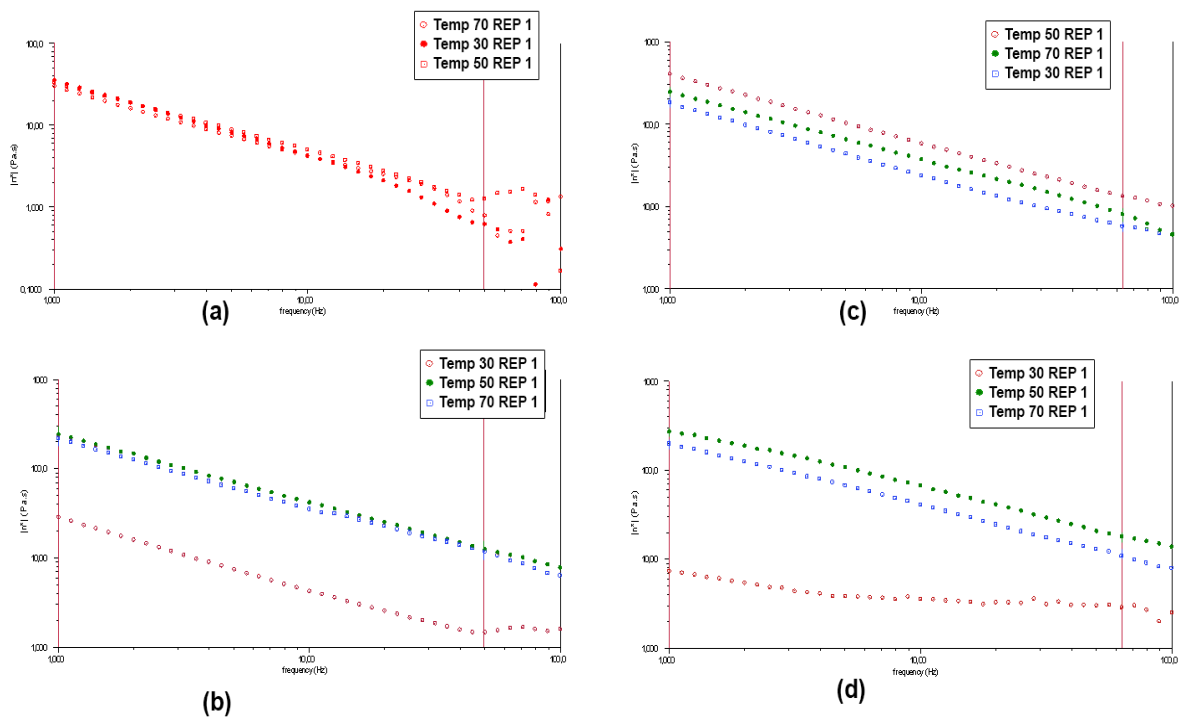


**Figura 6.5.** Comportamiento de la gel con 0,5%, 55°Brix con pH = 2,2 (a), 2,8 (b) y 3,4 (c).



**Figura 6.6.** Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de naranja 0,5%, 55°Brix; 30, 50, y 70°C, pH = 2,2 (a); pH = 2,8 (b) y pH = 3,4 (c) y pectina comercial a 0,5%, 55°Brix; 30, 50, y 70°C, pH = 2,2 (d), pH = 2,8 (e), pH = 3,4

La Figura 6.6 presenta el comportamiento reológico donde a pH 2,2 a todas las temperaturas (Figura 6.6(a)) el fluido es elástico pero a esfuerzos mayores se deforma siendo más fuerte en la experimental que en la comercial (Figura 6.6(d)). A pH 2,8 (Figura 6.6(b)) el fluido es elástico a todas las temperaturas que se pierde al aumentar la frecuencia especialmente la de 30°C que ratifica la ligera sinéresis o salida de agua que presentó; pero en la comercial se mantiene la elasticidad durante todo el esfuerzo (Figura 6.6(c)). Al aumentar el pH a 3,4, el comportamiento es elástico (gelificación) durante toda la frecuencia en todas las temperaturas (Figura 6.6 (c, f)).



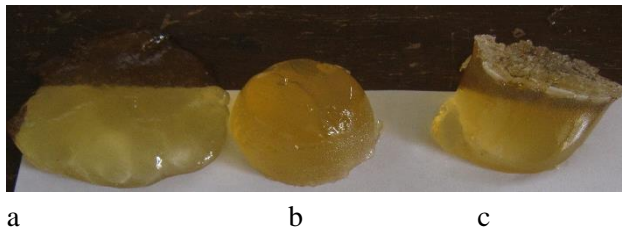
**Figura 6.72** Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectina experimental de naranja a 0,5%, 55 °Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,8 (a) y pH 3,4 (b) y pectina comercial 0,5%, 55°Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,8 (c) y pH 3,4 (d).

Con respecto a la viscosidad compleja (Figura 6.7), todos los fluidos a diferentes temperaturas se comportan como pseudoplásticos o sea disminuyen la viscosidad al aumentar la frecuencia, pero su comportamiento es casi igual. A pH 3,4 (Figura 6.7(b)), el comportamiento es igual pero la gel es más consistente a temperaturas de 30 y 50°C.

Al comparar con pectina comercial, el comportamiento es muy similar, demostrando que la pectina experimental a las condiciones estudiadas es muy parecida a la comercial.

**e. 0,5% de pectina experimental, 65°Brix, diferente pH y temperatura**

A pH 2,2 y 65 °Brix, el comportamiento es similar al de 55 °Brix o sea una gel muy débil, no es consistente pero es homogénea su formación; al aumentar el pH a 2,8 y 3,4, la gel es más fuerte y consistente y su estructura es homogénea y no presentan sinéresis, pero con el pH 3,4, se presenta una capa superior de cristales azúcar. (Figura 6.8).



**Figura 6.8.** Comportamiento de la gel con 0,5%, 65 °Brix con pH = 2,2 (a), 2,8 (b) y 3,4 (c).

En la Figura 6.9 se presenta el comportamiento reológico de la pectina donde a pH 2,2, se observa un comportamiento elástico hasta cierta frecuencia donde se vuelve viscoso (Figura 6.9(a)), lo que explica la baja consistencia de la gel (Figura 6.9(a)), pero al aumentar el pH (Figura 6.9(b)), todos los tratamientos son elásticos (gelifican) aumentando su consistencia y mejorando la estabilidad de la gel, pero aun débiles a altas frecuencias y la disminución de la viscosidad es menor a 30°C siendo pseudoplástico o sea que disminuye la viscosidad con la frecuencia. Al comparar con la pectina comercial, se observa en todos los casos que el comportamiento es similar a la experimental, pero la gel es un poco más consistente en la pectina comercial que la pectina experimental (Figura 6.9 (d,e,f)).

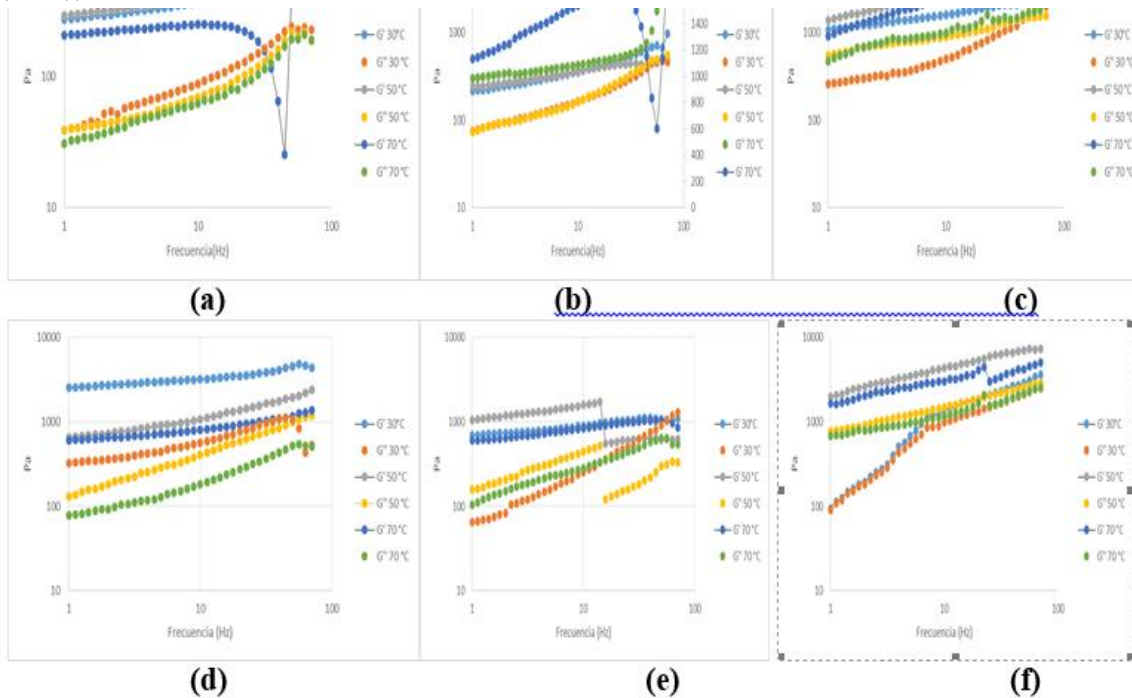


Figura 6.9 Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de naranja 0,5%, 65°Brix; 30, 50 y 70°C a pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b); pH = 3,4 (c) y pectina comercial 0,5%, 65°Brix; 30, 50 y 70 °C a pH = 2,2 (d), pH = 2,8 (e), pH = 3,4 (f)



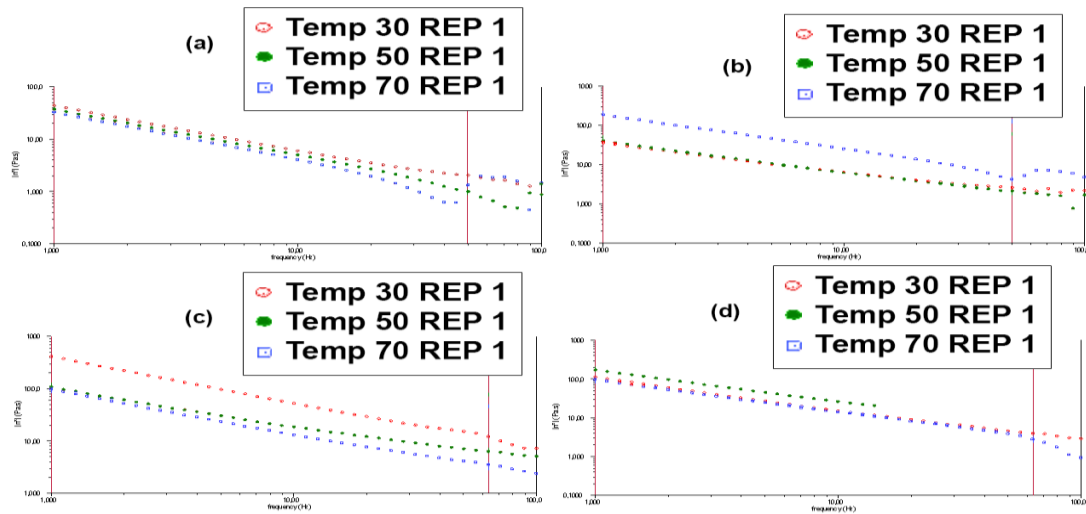


Figura 6.103 Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectina experimental de naranja a 0,5%, 65°Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,2 (a) y pH 2,8 (b) y pectina comercial de naranja a 0,5%, 55°Brix (30, 50 y 70°C), pH 2,8 (c) y pH 3,4 (d).

La viscosidad compleja en pectina experimental es casi igual en las tres temperaturas a pH 2,2 (Figura 6.10(a)), mostrándose una deformación marcada a altas frecuencias, mientras que a pH 2,8 (Figura 6.10(b)), la disminución de la viscosidad es menor a 30°C, teniendo todas un comportamiento pseudoplástico o sea que disminuye la viscosidad con la frecuencia. Al comparar la viscosidad compleja de las dos pectinas a las mismas condiciones, se observa un comportamiento bastante similar, indicando que la pectina experimental se puede utilizar a las mismas condiciones que la comercial (Figura 6.10(c) y 6.10(d)).

f. **0,50% de pectina experimental, 75°Brix, diferente pH y temperatura**

Con 75°Brix se observa la formación de cristales de azúcar o pregelación siendo deficiente la gelificación (Figura 6.11).

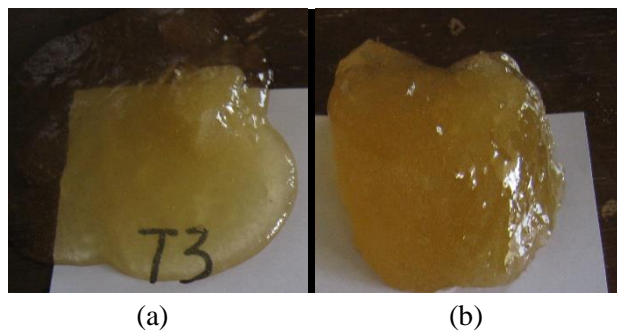


Figura 6.11. Comportamiento de la gel con 0,5%, 75°Brix con pH = 2,2 (a), y 3,4 (b)



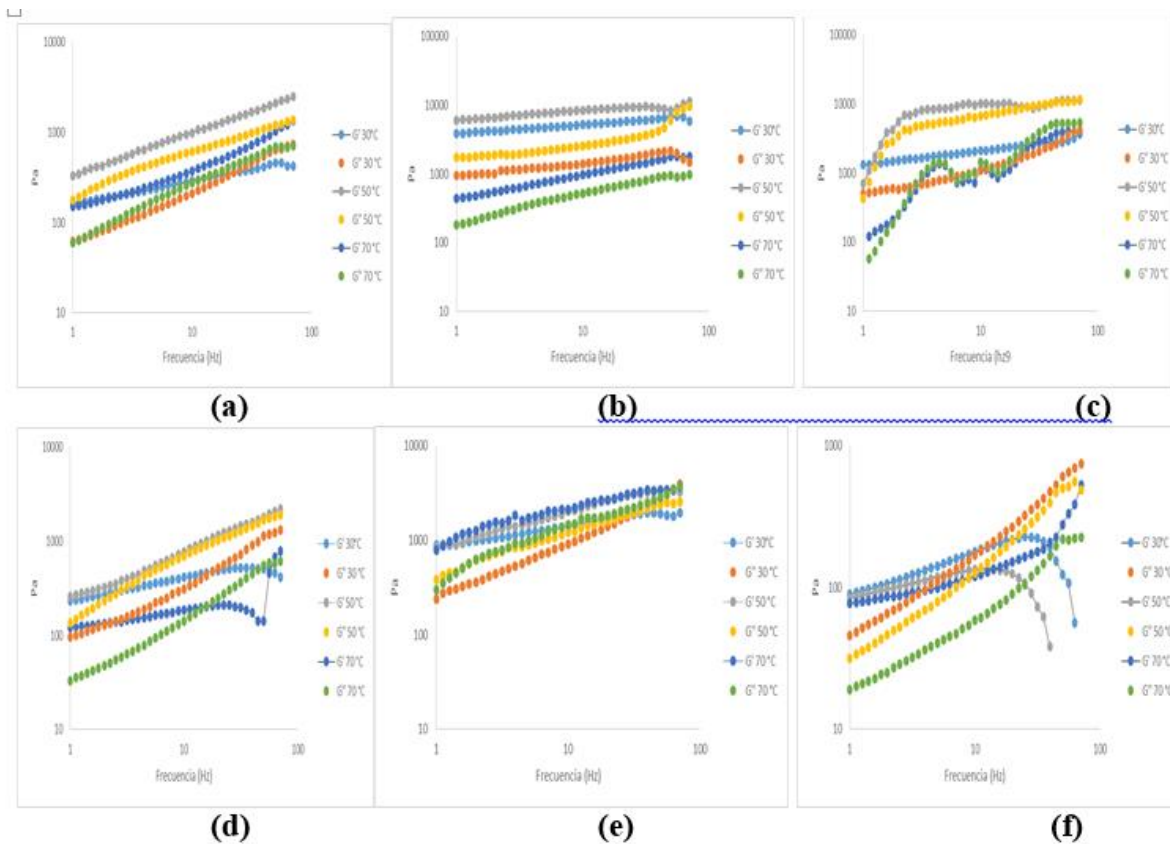


Figura 6.12 Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de naranja 0,5%, 75°Brix; 30, 50 y 70°C, pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b); pH = 3,4 (c), y pectina comercial 0,5%, 75°Brix; 30, 50 y 70°C, pH = 2,2 (d), pH = 2,8 (e), pH = 3,4 (f)

A pH 2,2 y 75 °Brix (Figura 6.12(a)), a 30°C la pectina experimental es elástica pero a bajas frecuencias se vuelve viscoso y en las otras temperaturas es completamente viscosa, eso indica la existencia de una estructura no homogénea y textura blanda (Figura 6.12(a)); al aumentar el pH a 2,8 a todas las temperaturas el comportamiento es elástico (gelificación) (Figura 6.12(b)) y a pH 3,4 no hay un comportamiento definido (Figura 6.12(c)) presentándose pregelación, consistencia blanda, no homogénea, estructura deforme, desordenada y con una capa dura superior de cristales de sacarosa.

Con pectina comercial a pH 2,2, el fluido es elástico a 50°C y parcialmente elástico a 30 y 70°C debido a que a bajas frecuencias se vuelve viscoso (Figura 6.12(d)). A pH 2,8 el comportamiento elástico predomina (Figura 6.12(e)) y a pH de 3,4, el comportamiento es irregular a veces viscoso y a veces elástico producto de la pregelación (Figura 6.12(f)).

En conclusión, bajos pH (2,2) requiere contenidos bajos de °Brix y mayor contenido de pectina para gelificar. A medida que va incrementando el valor de pH a 2,8, se requieren menos cantidades

de pectina y con pH de 3,4 se requiere menos cantidades de pectina y contenido de azúcar de medio a bajo (65-55°Brix). A pH alto (3,4), altas cantidades de azúcar (75°Brix) y mayor contenido de pectina (0,5%) se producen geles no homogéneos con una capa dura superior o afloraciones de azúcar. Lo anterior es similar a lo reportado por Francis y Bel (1975), quien observó que mezclas con altos °Brix gelificarán con mayor facilidad a pH de 3,2 y bajas cantidades de pectina y de manera opuesta, mezclas de poco contenido en °Brix necesitan pH más ácidos (pH cercanos a 2,8) con altas cantidades de pectina.

### 6.3.1.2 Mango

En esta sección se muestran las figuras donde se presentan el comportamiento viscoelástico de la pectina de mango a diferentes concentraciones de pectina, sólidos totales, pH y temperatura

#### a. 0,25% de pectina experimental, 55°Brix, diferente pH y temperatura

En la Figura 6.13(a), se observa que a todas las temperaturas (30 y 70°C) el fluido es viscoso. Al aumentar el pH a 2,8, se puede notar que las tres muestras presentan un comportamiento viscoso superior al comportamiento elástico, teniendo la temperatura de 50 y 70°C una estructura más fuerte (Figura 6.13(b)) y a pH de 3,4 el comportamiento es viscoso con una estructura deformada y desordenada (Figura 6.13(c)).

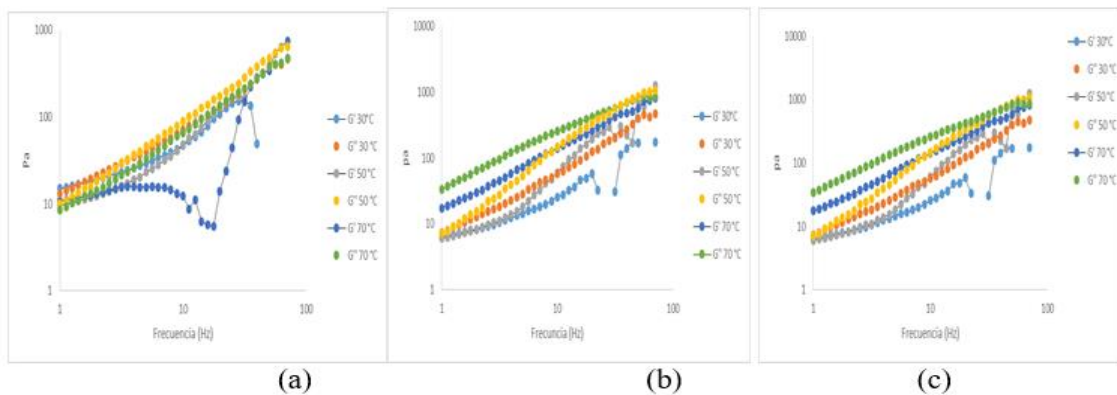
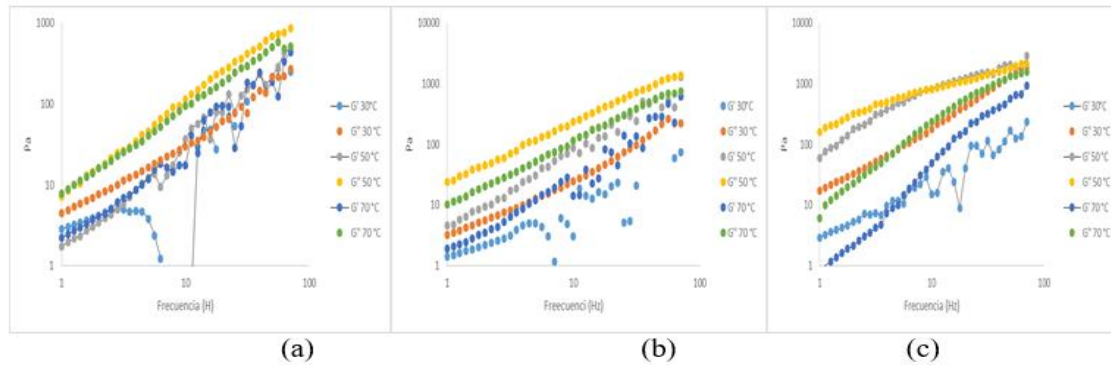


Figura 6.13 Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de mango 0,25%, 55°Brix, pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b), pH = 3,4 (c)

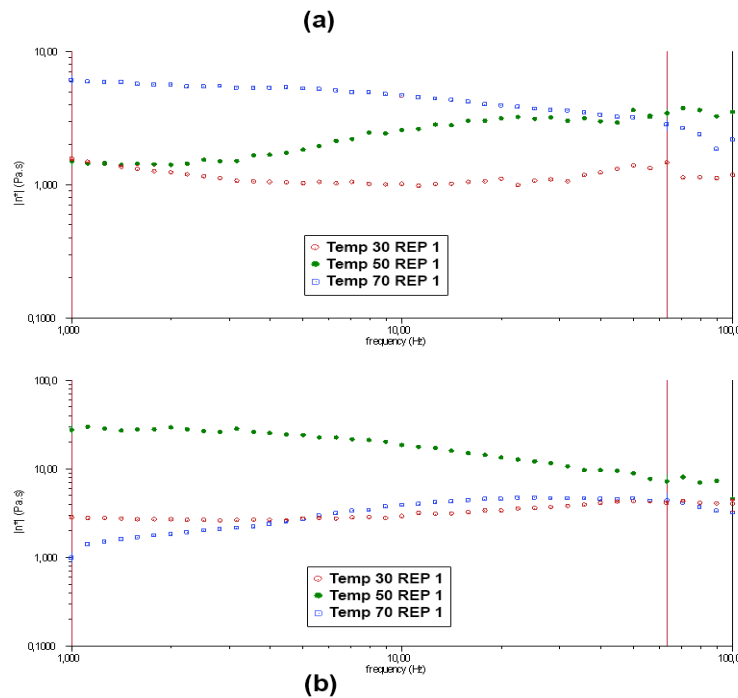
A pH 2,2 el comportamiento es viscoso a todas las temperaturas, un fluido sin estructura y sin consistencia (Figura 6.13(a)). Igual comportamiento se presenta a pH 2,8 y 3,4 pero con mejor estructura y consistencia (Figura 6.13(b)).

**b. 0,25% de pectina experimental, 65°Brix, diferente pH y temperatura**



**Figura 6.14** Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de mango 0,25%, 65°Brix, pH = 2,2 (a), pH = 2,8 (b), pH = 3,4 (c)

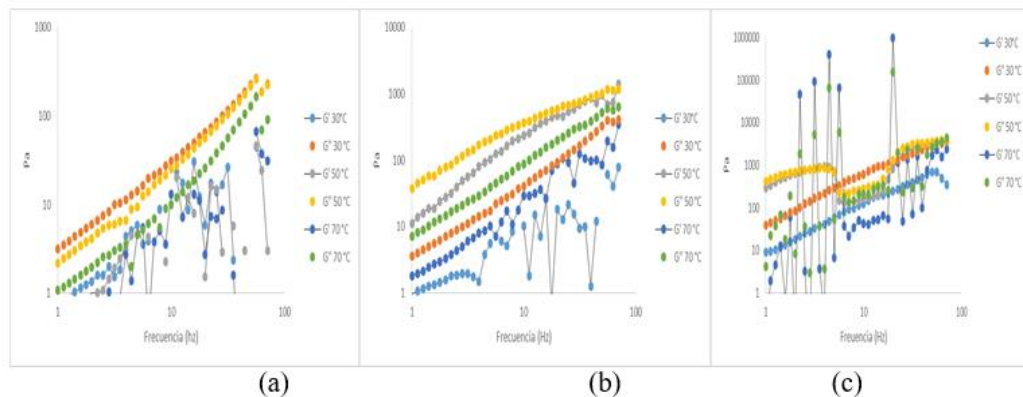
A pH = 2,2 el comportamiento de la pectina experimental de mango es viscoso a todas las temperaturas, un fluido sin estructura y sin consistencia (Figura 6.14(a)). Igual comportamiento se presenta a pH = 2,8 y pH = 3,4 pero con mejor estructura y consistencia (Figura 6.14(b), 6.14(c)).



**Figura 6.154** Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectina experimental de naranja a 0,25%, pH =3,4; 30, 50 y 70°C, 55 °Brix (a) y 65°Brix (b)

La viscosidad compleja desciende a medida que se aumenta la frecuencia a 50°C para 55°Brix y 30°C para 65°Brix, pero disminuye y asciende a las otras temperaturas en ambos contenidos de sólidos como si fuera un fluido dilatante (Figura 6,15 (a), (b)).

**c. 0,25% de pectina experimental, 75°Brix, diferente pH y temperatura**

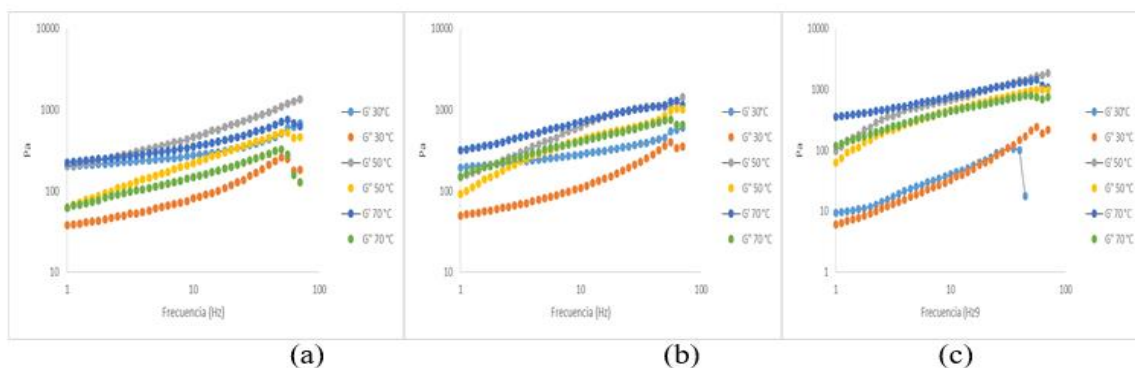


**Figura 6.16.** Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de mango 0,25%, 75°Brix, pH = 2,2 (a); 0,25%, 75°Brix, pH = 2,8 (b); 0,25%, 75°Brix, pH = 3,4 (c)

En todos los casos la pectina experimental de mango es viscoso sin estructura y una muy débil consistencia (Figura 6.16(a), 6.16(b) y 6.16(c))

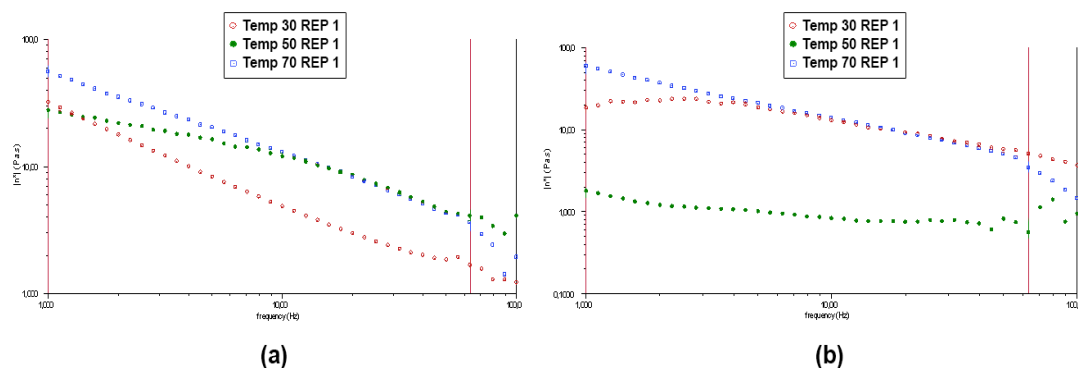
**d. 0,5% de pectina experimental, 55°Brix, diferente pH y temperatura**

Al aumentar la concentración a 0,5% de pectina, con pH 2,2, el comportamiento es completamente elástico siendo mejor a 50°C seguida de 70 y 30°C respectivamente (Figura 6.17(a)) y con pH 2,8, el comportamiento también es elástico, siendo mejor la temperatura de 50 y 70°C, en comparación a la temperatura de 30°C que presenta una estructura más débil (Figura 6.17(b)), similar a lo encontrado por Lofgren (2007); a pH = 3,4 se empieza a deformar el comportamiento porque no es definido completamente a 30 y 50°C, en cambio a 70°C sigue comportándose como elástico (Figura 6.17(c)).



**Figura 6.17.** Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de mango 0,5%, 55°Brix, pH = 2,2 (a); 0,5%, 55°Brix, pH = 2,8 (b); 0,5%, 55°Brix, pH = 3,4 (c)

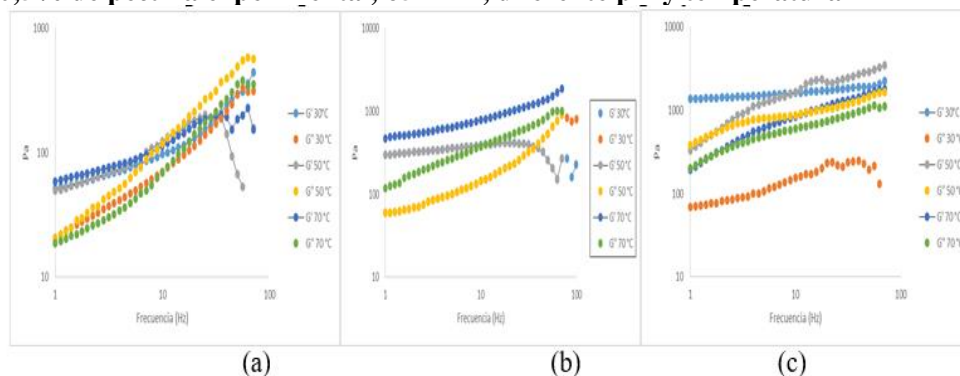
El efecto de pH alto sobre el aumento de la viscosidad y mejora de la gelificación podría ser debido a la ionización completa de los grupos carboxílicos de ácido galacturónico resultantes en la apertura de las cadenas de pectina que ofrecen mejores condiciones para la interacción de grupos funcionales. Los altos valores de pH también podrían conducir a la formación de algunos enlaces electrostáticos no permanentes que afectan a la propiedades funcionales en la solución (Mesbahia et al, 2005).



**Figura 6.185 Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectina experimental de naranja a 0,5%, 55°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 2,8 (a) y 0,25%, 65°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 3,4 (b)**

Se puede observar que a medida que aumenta la frecuencia disminuye la viscosidad, siendo mayor a 30°C (Figura 6.18(a)). Al aumentar el pH (Figura 6.18(b)), el comportamiento sigue siendo igual, pero el tratamiento de 30°C, tiene una pendiente menor o sea pierde poca viscosidad al aumentar la frecuencia aunque su viscosidad es menor a los demás tratamientos.

**e. 0,5% de pectina experimental, 65°Brix, diferente pH y temperatura**



**Figura 6.19. Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de mango 0,5%, 65°Brix, pH = 2,2 (a); 0,5%, 65°Brix, pH = 2,8 (b); 0,5%, 65°Brix, pH = 3,4 (c)**

Se puede notar en la Figura 6.19(a), a pH = 2,2 y 2,8 (Figura 6.19(b)), la presencia de un fluido viscoso en todas las temperaturas a frecuencia bajas indicado por los módulos donde  $G''$  es superior a  $G'$ , debido a la poca interacción entre los enlaces moleculares de la cadena (Mesbahia et al, 2005).

Al aumentar el pH a 3,4 (Figura 6.19(c)) se nota que en todas las muestras predomina un comportamiento elástico sobre el comportamiento viscoso (Figura 6.19(c)).

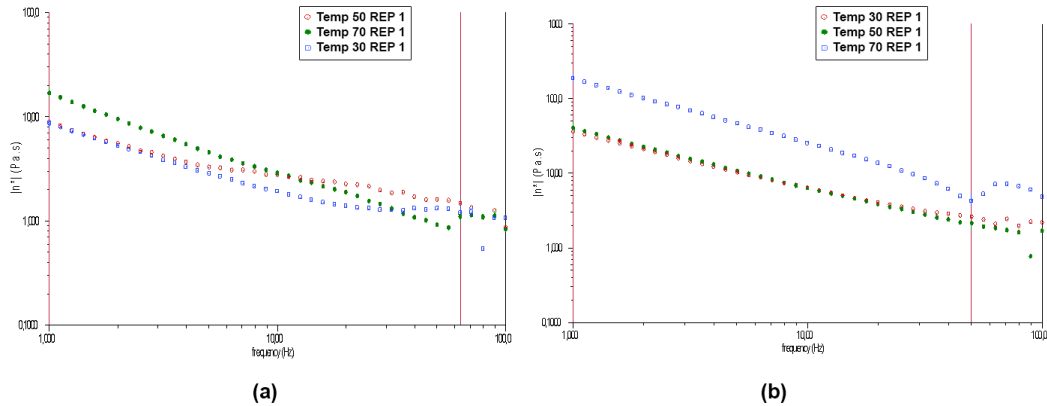


Figura 6.20 Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectinas de mango a 0,5%, 65°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 2,2 (a) y pH = 2,8 (b)

Todos los tratamientos a pH 2,2 y pH 2,8 presentan comportamiento de fluido pseudoplástico, teniendo menor disminución de la viscosidad a pH de 2,8 y 30°C. (Figura 6.20(a), (b))

f. 0,5% de pectina experimental, 75°Brix, diferente pH y temperatura

Al aumentar la cantidad de sólidos a 0,5% de pectina y sólidos a 75°Brix a pH = 2,2 el comportamiento es viscoso con una estructura deforme a 30°C (Figura 6.21(a)). Con pH = 2.8 (Figura 6.21(b)) es viscoso a 30 y 50°C pero elástico a 70°C. A pH = 3,4 el comportamiento es viscoso con una estructura desordenada y débil debido a la presencia de pregelación (Figura 6.21(c)).

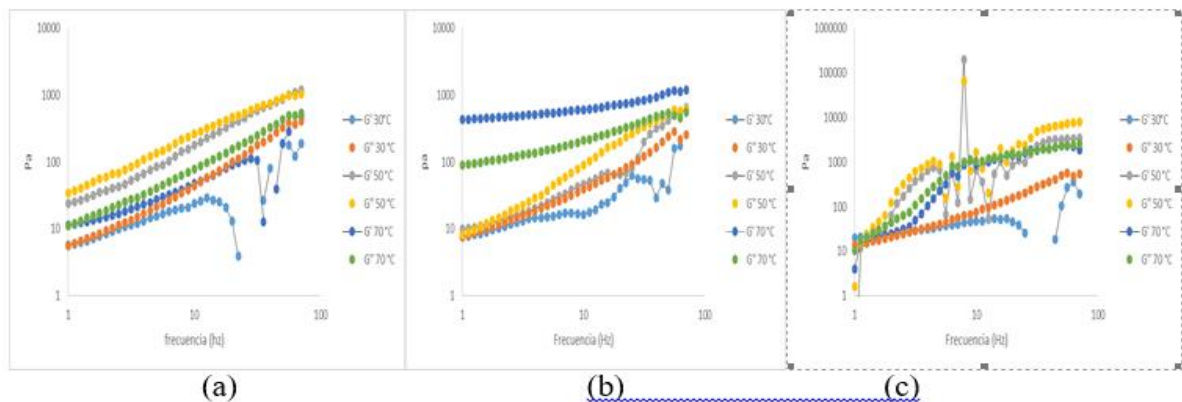


Figura 6.21. Comportamiento reológico  $G'$  y  $G''$  de pectina experimental de mango 0,5%, 75°Brix, pH = 2,2 (a); 0,5%, 75°Brix, pH = 2,8 (b); 0,5%, 75°Brix, pH = 3,4 (c)

En la Figura 6.22(a) se observa que la viscosidad es irregular, aumenta y disminuye mostrando una estructura totalmente destrozada, entre sólido y líquido (pre gelación) y en la Figura 6.22(b) a 70°C hay un comportamiento pseudoplástico donde la viscosidad disminuye a medida que aumenta la frecuencia sin que la muestra se deteriore.

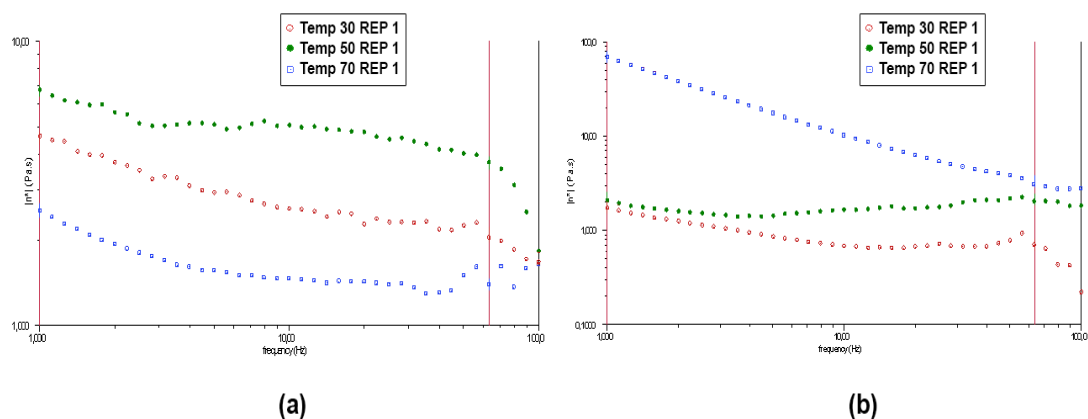


Figura 6.22 Viscosidad compleja  $\mu^*$  de pectinas de mango a 0,5%, 75°Brix (30, 50 y 70°C), pH = 2,2 (a) y pH = 2,8 (b).

En términos generales, las pectinas de mango gelifican poco y servirían para aumentar la consistencia como espesante. Las pectinas de bajo metoxilo pueden gelificar a cualquier valor de sólidos solubles. La temperatura de gelificación disminuye al disminuir el contenido de sólidos solubles (Mesbahia, 2005).

### 6.3.2 Efecto de las variables sobre el comportamiento reológico de las pectinas de naranja y mango

El Anova nos indica que solo pH x pH es la variable significativa y las demás no son significativas, al 95% de confianza, (Tabla 6.1) para naranja al 0,25% y ninguna variable es significativa para naranja al 0,5% y mango al 0,25 y 0,55% de pectina

Tabla 6.1 Análisis varianza para pectina de naranja a 0,25%

Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:Brix	740471	1	740471	3,24	0,0895
B:pH	763749	1	763749	3,35	0,0850
C:Temperatura	1,9402*10 <sup>6</sup>	1	1,9402*10 <sup>6</sup>	8,50	0,0096
AA	75450,8	1	75450,8	0,33	0,5729
AB	201393	1	201393	0,88	0,3608
AC	4915,89	1	4915,89	0,02	0,8851



BB	2,07177*10 <sup>6</sup>	1	2,07177*10 <sup>6</sup>	9,07	0,0078
BC	571221	1	571221	2,50	0,1321
CC	202330	1	202330	0,89	0,3597
Error total	3,8813E6	17	228312		
Total (corr.)	1,04528*10 <sup>7</sup>	26			

**Tabla 6.2 Análisis varianza para pectina de naranja a 0,5%**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:Brix	6,04604*10 <sup>6</sup>	1	6,04604E6	5,58	0,0303
B:pH	4,03915*10 <sup>6</sup>	1	4,03915E6	3,73	0,0703
C:temperatura	5951,41	1	5951,41	0,01	0,9418
AA	724097	1	724097	0,67	0,4249
AB	1254,61	1	1254,61	0,00	0,9732
AC	1,269E6	1	1,269E6	1,17	0,2942
BB	1,17876*10 <sup>6</sup>	1	1,17876*10 <sup>6</sup>	1,09	0,3115
BC	345577	1	345577	0,32	0,5796
CC	1,01125*10 <sup>6</sup>	1	1,01125*10 <sup>6</sup>	0,93	0,3475
Error total	1,84164*10 <sup>7</sup>	17	1,08332*10 <sup>6</sup>		
Total (corr.)	3,30375*10 <sup>7</sup>	26			

**Tabla 6.3 Análisis varianza para pectina de mango a 0,25%**

<i>Fuente</i>	<i>Suma de cuadrados</i>	<i>Gl</i>	<i>Cuadrado medio</i>	<i>Razón-F</i>	<i>Valor-P</i>
A:brix	31688,3	1	31688,3	3,48	0,0795
B:ph	28308,5	1	28308,5	3,11	0,0958
C:temperatura	341,064	1	341,064	0,04	0,8488
AA	619,81	1	619,81	0,07	0,7973
AB	10410,7	1	10410,7	1,14	0,2999
AC	900,905	1	900,905	0,10	0,7569
BB	10986,9	1	10986,9	1,21	0,2873
BC	27,4906	1	27,4906	0,00	0,9568
CC	123175	1	123175	13,53	0,0019
Error total	154781,	17	9104,76		
Total (corr.)	361239,	26			

**Tabla 6.4 Análisis varianza para pectina de mango a 0,5%**



Fuente	Suma de cuadrados	Gl	Cuadrado medio	Razón-F	Valor-P
A:brix	235310	1	235310	1,77	0,2010
B:ph	99763,0	1	99763,0	0,75	0,3984
C:temperatura	123536	1	123536	0,93	0,3486
AA	259272	1	259272	1,95	0,1805
AB	240862	1	240862	1,81	0,1960
AC	236,377	1	236,377	0,00	0,9669
BB	19958,4	1	19958,4	0,15	0,7032
BC	8842,76	1	8842,76	0,07	0,7996
CC	1,45159*10 <sup>6</sup>	1	1,45159*10 <sup>6</sup>	10,92	0,0042
Error total	2,26021*10 <sup>6</sup>	17	132954		
Total (corr.)	4,69958*10 <sup>6</sup>	26			

En la Tabla 6.5 se presentan las ecuaciones que definen el sistema a diferentes concentraciones de pectina de naranja y mango.

**Tabla 6.5.** Efecto de las variables sobre el comportamiento reológico de las pectinas de naranja y mango

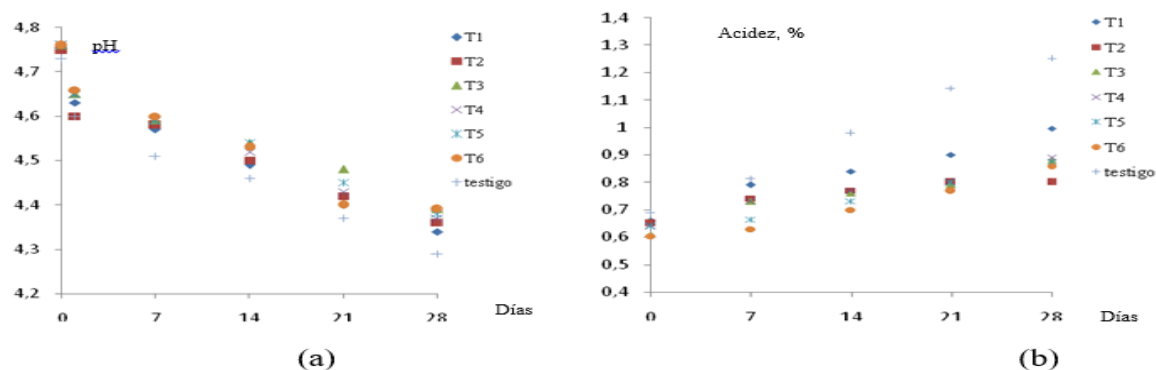
Ensayos	Factores	Ecuación de significancia
Naranja		
PN 0,25%	$\eta_1$	4,83794*Temperatura - 1632,27*pH <sup>2</sup>
	$\eta_2$	- 1119,68*pH <sup>2</sup>
	$\eta_3$	- 0,453002*pH <sup>2</sup>
PN 0,5%	$\eta_1$	- 317,13*Brix
Mango		
PM 0,25%	$\eta_1$	- 0,3582*T <sup>2</sup>
	$\eta_2$	- 1,51697*Brix
	$\eta_3$	13,237*pH
PM 0,5%	$\eta_1$	- 1,22966*T <sup>2</sup>
	$\eta_2$	10,8182*T
	$\eta_3$	23,0986*Brix - 4,36054*T- 169,243*pH <sup>2</sup>
	$\eta_4$	- 25,3578*Brix + 4,61695*T
Comercial		
PN 0,25%	$\eta_1$	4149,85*pH
	$\eta_2$	31,919*Brix - 0,6391*T <sup>2</sup>
	$\eta_3$	- 12,1489*Brix
	$\eta_4$	- 200,205*Brix
	$\eta_5$	- 6,27221*pH <sup>2</sup>
PN 0,5%	$\eta_1$	-1432,91*pH -131,322*T - 7,33595*Brix <sup>2</sup>

### 6.3.3. Aplicación de pectinas en una bebida refrescante.

El 33% de los panelista pudo diferenciar la pectina de naranja de la de mango en el jugo de mora, cuando se le entregaron tres muestras codificadas (dos de ellas iguales) para identificar cual muestra era diferente. El 90% de los panelista afirmó que el refresco más viscoso fue el realizado con pectina de naranja. El 55% de los panelistas prefirió el jugo con pectina de cáscara de naranja y el 45,5% con pectina de cáscara de mango, la diferencia se debe básicamente por la sensación de mayor viscosidad del jugo con pectina de naranja, pues la aceptación del producto por sabor con ambas pectinas fue similar. El uso de la pectina le dio buena estabilidad para fibras y células en suspensión, elevada viscosidad (naranja), buena palatabilidad y buena conservación de los aromas originales

### 6.3.4 Producción de yogurt bajo en grasa tipo batido con pectina de naranja como estabilizante

En la Figura 6.23 se observa el comportamiento del pH y la acidez durante los 28 días de evaluación, se observa un descenso del pH hasta 4,3 (Figura 6.23(a)), con excepción del tratamiento sin pectina (testigo), el cual se ubica por debajo de 4,3. De la misma manera la acidez aumenta con el transcurso de los días, siendo significativamente diferente su valor para el testigo (superior al 1,2%) donde los demás tratamientos se encuentran entre 0,8 a 1% de ácido láctico (Figura 6.23(b)).

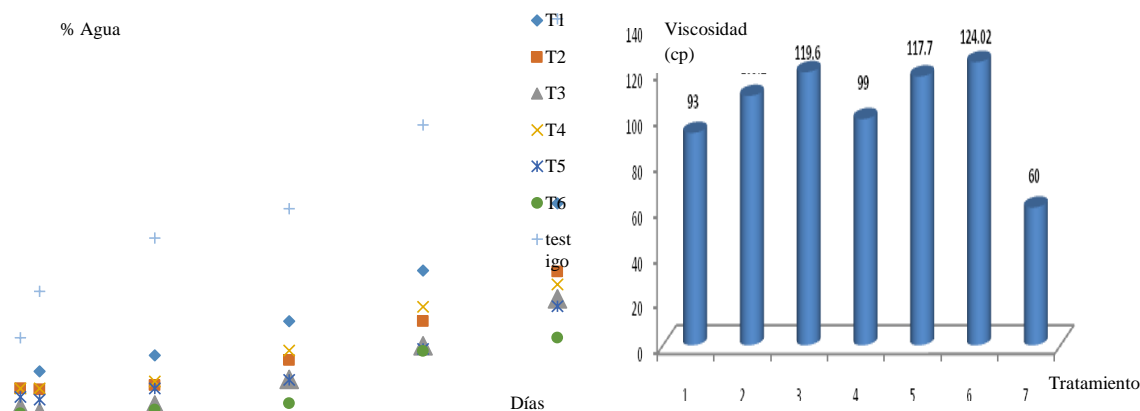


**Figura 6.23** Comportamiento del pH y acidez durante los días de evaluación, con diferentes concentraciones de pectina. Pectina experimental: T1, 0,15%; T2, 0,3%; T3, 0,45%. Pectina comercial: T4, 0,15%; T5, 0,3%; T6, 0,45% y testigo (T7) sin pectina

El testigo se acidificó antes de los 14 días y se encuentra por encima de la acidez óptima de 0,9% de ácido láctico (Tamine y Robinson, 1991). T1 (pectina experimental al 0,15%) se acidifica a partir del día 21 y las demás formulaciones con pectina comercial o experimental están dentro del valor de 0,9% de ácido láctico mencionado (Figura 6.23b).

En la Figura 6.24 se presenta la sinéresis de cada tratamiento, se observa que la pectina comercial en alta concentración es la que presenta menos sinéresis (T6) y un comportamiento similar

presenta la pectina experimental (T3) hasta los 21 días. T2 (0,3% experimental) y T5 (0,3% comercial) presentan el mismo comportamiento durante el tiempo llegando a 3,4%. El T1 presenta mayor sinéresis que los demás tratamientos (hasta 4,6%) que es inferior al encontrado por (Mendoza et al., 2007) con pectina ITAL 1000Y para un yogurt natural entero ( $6,472 \pm 1,05\%$ ). El testigo supera los valores anteriores con un valor de 7,8% de agua.



**Figura 6.24** Comportamiento de la sinéresis y viscosidad a los 10 días de evaluación. Pectina experimental: T1, 0,15%; T2, 0,3%; T3, 0,45%. Pectina comercial: T4, 0,15%; T5, 0,3%; T6, 0,45% y testigo (T7) sin pectina

La adición de pectina aumenta la viscosidad de las formulaciones de yogurt. A mayor concentración de pectina (experimental y comercial) mayor es la viscosidad. En términos generales, las dos pectinas se comportan igual a porcentajes iguales. Solo se ve diferencia sustancial con el testigo, que evidencia la labor de la pectina como estabilizante y el comportamiento idéntico de la pectina experimental con la comercial.

**Tabla 6.6 Comparación de promedios de atributos sensoriales entre tratamientos**

Atributo	T1 (0,15%)	T2 (0,3%)	T3 (0,45%)	T4 (0,15%)	T5 (0,3%)	T6 (0,45%)	Yogurt comercial
Color	5,57 <sup>a</sup> ±0,79	4,86 <sup>ab</sup> ±0,9	4,0 <sup>b</sup> ±0,58	4,43 <sup>b</sup> ±0,78	4,43 <sup>b</sup> ±0,13	4,29 <sup>b</sup> ±0,49	5
Aroma	4,71 <sup>a</sup> ±0,49	2,86 <sup>c</sup> ±0,69	1,57 <sup>d</sup> ±0,53	4,71 <sup>a</sup> ±0,48	3,86 <sup>b</sup> ±0,69	3,29 <sup>bc</sup> ±0,9	5
Sabor	4,71 <sup>ab</sup> ±0,4	4,57 <sup>ab</sup> ±0,53	3,71 <sup>c</sup> ±0,76	5,0 <sup>a</sup> ±0,0	4,43 <sup>ab</sup> ±0,53	4,14 <sup>bc</sup> ±0,69	5
Textura	5,57 <sup>d</sup> ±0,53	6,5 <sup>b</sup> ±0,53	7,71 <sup>b</sup> ±0,95	6,71 <sup>b</sup> ±0,48	7,86 <sup>b</sup> ±0,38	8,71 <sup>a</sup> ±0,49	5
Defecto en olor	5,4 <sup>c</sup> ±0,53	6,57 <sup>b</sup> ±0,5	7,29 <sup>a</sup> ±0,5	5,43 <sup>c</sup> ±0,5	6,14 <sup>b</sup> ±0,4	6,57 <sup>b</sup> ±0,5	5

Letras iguales no presenta diferencias significativas al 95% de confianza

El tratamiento T1 con 0,15% y T2 con 0,3% de pectina experimental, muestran un color más cercano al color blanco característico en la muestra testigo y presentan diferencias estadísticas

ligeras entre ellos y muy diferentes con los demás tratamientos (Tabla 6.6). Al aumentar el % de pectina, el aroma se debilita en comparación con la muestra de yogurt comercial, debido a que la pectina le transfiere su aroma de naranja al yogurt. El tratamiento T3, presenta el menor valor de aceptación, ya que al parecer porcentajes de 0,45% cambian el aroma característico del yogurt y con los valores más bajos en ambas pectinas (comercial y experimental) se percibe muy poco el aroma y se acerca bastante al valor del testigo y son estadísticamente iguales.

Solo el tratamiento T4 presentan sabor idéntico con el yogurt comercial y los demás tratamientos con contenidos bajos de pectina presentan ligeras diferencias significativas con el yogurt comercial y entre ellos. Valores de pectina superior al 0,3% en ambas pectinas (comercial y experimental) presentan diferencias sustanciales con el testigo y afectan el sabor final del producto, siendo más evidente el tratamiento T3.

En la textura, todos los tratamientos presentan diferencias significativas entre ellos y son superiores al testigo. Esto demuestra que es un cuerpo homogéneo, sin grumos, sin separación del suero y consistencia firme lisa característica del yogurt, que se evidencia mejor a porcentajes altos de pectinas. Los valores más cercanos al testigo en cuanto al olor son los que tienen menor cantidad de pectina y no existen diferencias significativas entre ellos. Al aumentar el contenido de pectina se hace más evidente el olor a naranja, siendo mayor a 0,45%. Esto se puede disminuir con aromas y contenido de frutas o saborizantes.

Evaluada las consideraciones anteriores, se escogió el tratamiento 2 con 0,3% de pectina experimental, como la ideal para la preparación del yogurt debido a que mostró mejoras en la estabilidad (viscosidad, y sinéresis) del producto sin alterar significativamente las características organolépticas del mismo. En términos generales, el T3 (0,45% de pectina) dio mejor resultado en cuanto a la función de estabilizante de la pectina, pero alteró algunas características organolépticas del producto (olor, aroma y sabor) y el T1 (0,5%) no mostró resultados significativos diferentes con respecto a la muestra patrón.

El yogurt preparado con pectina experimental seleccionada (T2) (96% de leche descremada, 2,96% de leche en polvo descremada, 0,3% de pectina experimental, 3% de cultivo, 0,0183% de sucralosa) fue evaluado y comparado sus resultados con norma NTC 805 y la resolución 2310 de 1986; concluyéndose que cumple con todas las propiedades establecidas en las normas. El periodo de estudio del producto fue de 28 días, sin embargo la vida útil del producto fue de 22 días ya que después de este periodo presentó características organolépticas indeseables, como olor de ácido fuerte (suero).

**Tabla 6.7 Caracterización del yogurt producido con pectina experimental**

Propiedades	Resultado	S/N	Norma NTC 805		Resolución 2310 de 1986	
			Min	Máx	Min	Máx
Contenido de MG	1,5%	S	>0,5%	<2,5%	1,5%	2,4%
Proteína	2,7%	S	Min=2.6; Máx= --		No especifica	
Sólidos totales	10,05%	---	No especifica		No especifica	
Cenizas	0,94%	----	No especifica		No especifica	
Humedad	89,5%	-----	No especifica		No especifica	
Densidad	1,034 g/cm <sup>3</sup>	-----	No especifica		No especifica	
Acidez	0,772% ácido láctico	S	Min=0,6% A.L.		(0,70-1,5)% AL	
Recuento de coliformes totales	4x10 <sup>1</sup> NMP/mL	S	(10-100) NPM/mL		20-93 NPM/mL	
Recuento de E. coli	<1x10 <sup>1</sup> NMP/mL	S	0		<3	
Recuento de Mohos y levaduras	10x10 <sup>1</sup> NMP/mL		200-500 NPM/mL		200-500 NPM/mL	

S= Cumplimiento de los requisitos

N= No cumplimiento de los requisitos

Con base en el contenido de propiedades del yogurt comercial y el desarrollado con pectina experimental, se determinó el aporte calórico de cada uno, determinando que existe una disminución del 60% en el contenido calórico, más del 50% en el contenido de grasa y más del 70% en los carbohidratos totales con respecto al yogurt entero comercial con niveles muy cercano de proteínas (Tabla 6.8).

**Tabla 6.8** Determinación de aporte calórico teórico de yogurt bajo en grasa con adición de pectina extraída de concentración óptima

Producto (Por 100 g de producto)	Calorías	Grasa	Proteína	Carbohidrato
Yogurt bajo en grasa con adición de pectina extraída 0,3%	43,94	1,5	2,7	4,91
Yogurt entero comercial	107,2	3,2	3,1	16,5

Calorías por gramo: grasa: 9, carbohidratos: 4, proteínas: 4

### 6.3.5 Aplicación de pectinas de naranja en un biopelícula comestible (Durán et al., 2015)

La película presenta superficie homogénea, sin partículas insolubles o áreas frágiles, sin grietas, fisuras o insolubilidad y presenta opacidad. La pectina experimental presenta un  $17,6 \pm 0,85\%$  y la comercial un  $17,2 \pm 0,81\%$  de humedad respectivamente, indicando la afinidad de la película con

agua; que favorece la transferencia de humedad y se corrobora con la alta solubilidad de  $54,8 \pm 3,31\%$ . El índice de hinchamiento es el cambio de la estructura del polímero debido a la absorción de humedad y fue de  $14,3 \pm 1,05\%$  y da una idea de la distancia que tiene que atravesar una molécula de vapor de agua para pasar el espesor de la película. En película delgada, hay menos moléculas hidrofílicas disponibles para la adsorción de moléculas de agua y su hinchamiento ocurre más rápido que en películas de mayor grosor (Bósquez, 2003).

Se encontraron valores de brillo de superficie  $18,784 \pm 0,548$  GU y brillo interno  $47,721 \pm 5,484$  GU para la pectina experimental de naranja y  $55,916 \pm 1,194$  Gu de superficie y  $96,189 \pm 0,906$  Gu de brillo interno para pectina comercial, siendo menores los valores de pectina experimental, lo que indica la necesidad de disminuir el color de la pectina experimental con mayores lavados con alcohol u otro tratamiento.

El parámetro  $L^*$  indica la cantidad de luz que pasa a través de la película y la blancura presente en el material, siendo más del 10% en pectina comercial ( $90,3 \pm 0,31$ ) a la experimental ( $79,7 \pm 0,79$ ) y aun menor a la encontrado por García-Tejeda et al. (2011), que reporta luminosidad de 100 en filmes de solo pectina.

Los valores del parámetro  $a^*$  entre 0,4 y 3,2, confirman la coloración roja en el material, siendo de  $0,4 \pm 0,04$  para pectina experimental y  $-0,5 \pm 0,07$  para pectina comercial, indicando prácticamente la ausencia de este color en las películas o las muestras son incoloras.

La pectina experimental presenta un parámetro  $b^*$  de  $26,4 \pm 1,62$  y de  $6,7 \pm 0,55$  para pectina comercial, lo que indica una ligera coloración amarilla en la pectina experimental. Valores de opacidad de  $14,7 \pm 0,71$  para pectina experimental y de  $2,1 \pm 0,29$  para pectina comercial, indica mayor transparencia de la pectina comercial que la experimental, pero ambos son translucidos. Esto reafirma los resultados obtenidos en la prueba de brillo.

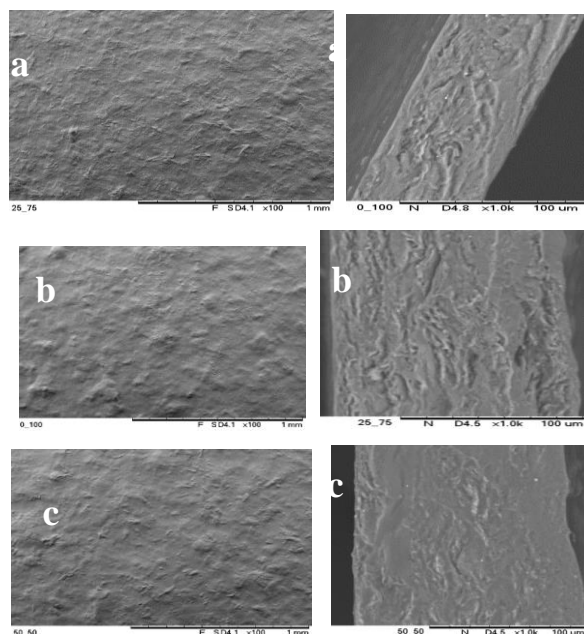
El espesor de la película de pectina fue estadísticamente diferente a la de pectina comercial siendo  $0,082 \pm 0,0017$  y  $0,091 \pm 0,0065$  mm respectivamente y similar a lo obtenido por Carvalho y Grosso (2014).

La resistencia a la tracción o tensión a la ruptura (TR), el porcentaje de elongación (%E) y el módulo de elasticidad (ME), son parámetros que relacionan las propiedades mecánicas de las películas, con su estructura química, y dependen fundamentalmente de su composición (Srinivasa et al., 2007). La resistencia a la tracción indica la tensión máxima que puede soportar una película antes de romperse, la pectina experimental es inferior a la pectina comercial, siendo estadísticamente diferentes con  $17,789 \pm 1,547$  y  $25,898 \pm 2,488$  MPa, respectivamente. El porcentaje de elongación es el cambio máximo en la longitud final de la película antes de que se rompa siendo estadísticamente diferentes con  $37,734 \pm 1,644\%$  para pectina experimental y  $35,504$

$\pm 1,660$  % para pectina comercial respectivamente y el módulo de elasticidad es una medida que indica la rigidez de la película, los cuales estadísticamente iguales con  $2,344 \pm 0,796$  MPa y  $2,920 \pm 0,487$  MPa, para pectina experimental y comercial respectivamente.

La pectina experimental presenta menores valores de resistencia a la tracción que la pectina comercial y esto se correlaciona en que el contenido de humedad de las biopelículas de pectina experimental son mayores lo que disminuye la firmeza y rigidez de las películas (Ubonrat y Bruce, 2010). Los embalajes comerciales para alimentos como el polipropileno tienen una resistencia a la tracción de 25-40 MPa, que son superiores a los obtenidos para la pectina experimental y similar a la pectina comercial (Abugoch, 2011). El porcentaje de elongación de un plástico de polipropileno es de 38,4% siendo muy similar a la pectina experimental indicando que las pectinas de alto metoxilo forman geles elásticos y blandos que no son reversibles térmicamente (Pranoto et al., 2007).

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de la pectina experimental fue de  $4,988 \pm 1,24$  y la de pectina comercial de  $3,79 \pm 1,25$ , similar a lo reportado por Liu et al. (2006) que lo atribuye a su alto carácter hidrofílico, por lo tanto es una biopelícula que presentan menos resistencia al flujo de agua, haciéndola más permeable. En películas hidrofílicas, la permeabilidad aumenta a altos contenidos de humedad debido a la hidratación y plastificación de la matriz polimérica, causada por la absorción de agua (Morillón et al., 2002; Müller et al., 2008).



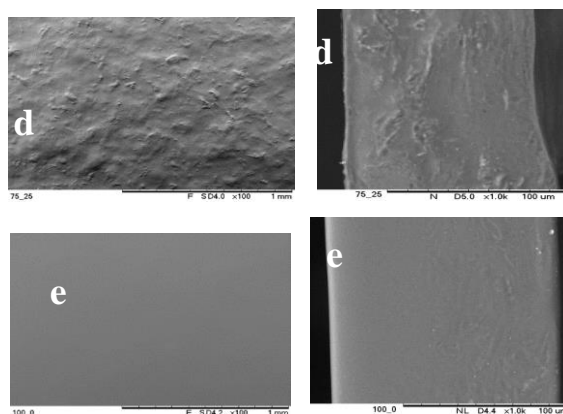


Figura 6.26 Micrografías obtenidas mediante SEM a 100 (izquierda) y 1000x (derecha) de la superficie interna de las diferentes películas. a: mezcla (0:100), b: mezcla (25:75), c: mezcla (50:50), d: mezcla (75:25), e: mezcla (100:0).

Las películas producidas con la más alta proporción de pectina presentan ciertas discontinuidades estructurales y rugosidad a lo largo de toda la superficie, así como pequeñas partículas sólidas, al contrario de las películas con quitosano puro, que mostró una superficie lisa y muy homogénea (Figura 6.25). La morfología de la superficie de películas basadas en mezclas de quitosano: pectina presenta textura intermedia, que explica el comportamiento observado para el brillo de más baja superficie interna. Este comportamiento se debe probablemente a la desorganización de la red producida por la pectina en la matriz de quitosano, debido a algunas interacciones (Cárdenas et al, 2010). A pesar que se observan algunas irregularidades en las películas, no hay evidencia de separación de fases entre matrices biopoliméricas o porosidad provocada por burbujas de aire (Bonilla et al, 2014; Carvalho y Grosso, 2004).

Similar comportamiento para morfología de la superficie se observó para la microestructura de la parte interna de las películas, obtenidas por la criofractura (Figura 6.25). Del mismo modo, la microestructura interna de películas basadas en quitosano puro fue homogénea, contrariamente a películas basadas en pectina pura. Y, películas basadas en mezclas tienen microestructura dependiente de la proporción de los biopolímeros en mezclas. Por otra parte, las zonas discontinuas pueden observarse como grietas, distribuidas al azar a lo largo de la estructura de la matriz

## 6.4 CONCLUSIONES

La gelificación adecuada de la pectina de naranja se da entre 55 y 65 °Brix, por encima de 70 °Brix existe pregelación con un gel parcialmente destrozado, textura blanda y viscosa. El potencial de gelificación de la pectina de naranja por calentamiento convencional con HCl, se obtiene adecuadamente con 0,5% de pectina, un pH 2,2, 65° Brix y con 1,0% de pectina a pH 2,8 y 65°Brix.



El comportamiento reológico de las pectinas de naranja es más elástico (mejor gelificación) que los de mango, indicando que las pectinas de naranja se pueden utilizar para productos que requieran gelificación (mermeladas, bocadillos, jaleas) y las de mango para productos que requieren ser espesadas o aumentar su viscosidad. Sin embargo, las pectinas de naranja también pueden ser utilizadas como espesante dependiendo de las condiciones de operación.

La pectina de naranja presenta comportamientos variables entre fluidos viscosos y elásticos; en pectina de mango predomina el fluido viscoso, que se evidencia en la viscosidad de la bebida refrescante.

La pectina obtenida de cáscaras de naranja y extraída por calentamiento convencional con HCl, es de alto metoxilo, gelifica adecuadamente y se puede usar para producir yogurt bajo en grasa tipo batido en concentraciones de 0,3% y un tiempo de vida útil de 21 días.

La biopelícula con pectina experimental presenta un espesor adecuado, menor brillo y luminosidad, mayor retención de humedad y solubilidad, lo que favorece el crecimiento microbiano. Adicionalmente, mejora las propiedades estructurales y emulsificantes, brindándole una alta estabilidad a las películas; disminuye la tensión a la ruptura y el modulo elástico y aumenta la elongación.

## 6.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

**Abugoch, L.E.; Tapia, C.; Villamán, M.; Yazdani-Pedram, M. y Díaz-Dosque, M.** Characterization of quinoa proteinechitosan blend edible films. *Food Hydrocolloids* 25: 879-886. 2011.

**Alfonso, E.E.** Estudio del comportamiento reológico de las pectinas con diferente grado galacturónico obtenida a partir de *Citrus paradisi* (gray fruit). Trabajo de grado. Universidad del Salvador. San Salvador. 2010.

**Andrade R., Torres, R.** Effect of temperature on the rheological behavior of zapote pulp (*Calocarpum sapota* Merr). *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería.* 33,(2). 2010

**Arévalo, N.K.** Elaboración de plásticos biodegradables a partir de polisacáridos y su estudio de biodegradabilidad a nivel laboratorio y campo. Tesis de Doctorado (Biotecnología). Facultad de Ciencias Biológicas. Universidad Autónoma de Nuevo León, México. 1996.

**ASTM.** Standard methods of test for water vapor transmission of materials in sheet form. E-96-80. Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1989.

**ASTM.** Standard Test Method for Specular Gloss., D523-89. Annual book of ASTM. Philadelphia, PA: American Society for Testing and Materials. 1999.

**Barbosa-Cánovas, G., Kokini, J., Li MA, Ibarz, A.** The rheology of semi liquid foods. *Advances in Food and Nutrition Research*, 39: 1-69, Academic Press, San Diego, California, 1996.

- Bellavita, R. y Guananja, G.** Yogur con genu pectina. *Tecnología Láctea Latinoamericana*, 11:29-30. 1998.
- Bilbao Sáinz, C.; Bustillos, A. R. J.; Wood, D.F.; Williams, T.G. y Mchugh, T.H.** Nanoemulsions prepared by a low-energy emulsification method applied to edible films, *Journal Agric Food Chemical*. 58:11932–11938. 2010.
- Bonilla, J.; Fortunati, E.; Atarés, L.; Chiralt, A.; Kenny, J.** Physical, structural and antimicrobial properties of poly vinyl alcohol and chitosan biodegradable films, *Food Hydrocolloids*, 35: 463 – 470. 2014,
- Bósquez, E.** Elaboración de recubrimientos comestibles formulados con goma de mezquite y cera de candelilla para reducir la cinética de deterioro en fresco del limón persa (*Citrus latifolia tanaka*), Tesis doctoral en Ciencias Biológicas, Dpto. Ciencias Biológicas y de la Salud, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F. 2003.
- Cárdenas, G.; Anaya, P.; Del rio, R.; Schrebler, R.; Von Plessing, C. y Schneider, C.** Scanning electron microscopy and atomic force Microscopy of chitosan composite films. *Journal of the Chilean Chemical Society*. 55: 352-354. 2010.
- Carvalho, R. y Grosso, C.** Characterization of gelatin-based films modified with transglutaminase, glyoxal and formaldehyde. *Food Hydrocolloids*, 18(5): 717-726. 2004.
- Castillo, M.; Borregales, C. y Sánchez, M.** Influencia de la pectina sobre las propiedades reológicas del yogur. *Revista Facultad de Farmacia*. Vol. 46(2): 33-37. 2004.
- Da Silva J.A.L. y Rao, M.A.** Rheology of structure development in high-methoxyl pectin/sugar systems. *Food Technology*. 49(10):70-73. 1995.
- Fizman, S.M.; Costell, E. y Durán, L.** El comportamiento reológico de los geles de hidrocoloides. Relación con su composición y estructura. *Revista Agroquímica y tecnología de Alimentos*. 24(2):177-189. 1984.
- Francis, B. J. y Bel, K.J.** Comercial pectin. *Review Tropical Science* 17: 25-43. 1975.
- García-Tejeda, Y.V., Zamudio-Flores, P.B., Bello-Perez, L.A., Romero-Bastida, C.A. y Solorza-Feria, J.** Oxidación del almidón nativo de plátano para su uso potencial en la fabricación de materiales de empaques biodegradables: caracterización física, química, térmica y morfológica. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. 12 (3): 125-135. 2011
- Gontard, N.; Guilbert, S. y Cuq, J.** Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*. 57 (1): 190-199. 1992.
- Instituto Colombiano de Normas Técnicas Icontec.** Norma Técnica Colombiana 805. Productos Lácteos. Leches Fermentadas. Anexo B, pág. 16. 2005
- Javanmard, M y Endan, J. A.** Survey on Rheological Properties of Fruit Jams. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 1(1). 2010.
- Kokini, J.L. y Plutchok, G.J.** Viscoelastic properties of semisolid foods and their biopolymeric components. *Food Technology*. 41:89-95. 1987.
- Lagher, F.; Reicher, J.L. y Ganter, M.S.** Methods for the rheological characterization of food. 2004.
- Liu, Y.; Shi, J. y Langrish T.A.G.** Water-based extraction of pectin from flavedo and albedo of orange peels. *Chemical Engineering Journal*. 120: 203–209. 2006.

- Löfgren, C.; Guillotin, S. y Hermansson, A-M.** Microstructure and Kinetic Rheological Behavior of Amidated and Nonamidated LM Pectin Gels. *Biomacromolecules*. 7 (1): 114–121. 2006.
- Márquez, R.** Instituto de diseño de Valencia. “Guía de Empaque I”. Valencia España. Pág. 1-5. 2008.
- Mendoza, R.; Trujillo Y. y Durán, D.** Evaluación del almidón de ñame espino (*discorea rotundata*) como estabilizante en la elaboración de yogur entero tipo batido. *Bistua*. 5 (2): 91-105. 2007.
- Mesbahia, G., Jamaliana, J., Farahnakya, A.** A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems. *Food Hydrocolloids* 19: 731–738. 2005
- Miranda, J.; Guerrero, A; Partal, P.** Reología de derivados de la yema de huevo deshidratada. *Grasas y aceite*, 55 (4):244-250. 2000.
- Morillón, V.; Debeaufort, F.; Bond, G.; Capelle, M. y Volley, A.** Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films, *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 42(1): 67-89. 2002.
- Mota, A. y Ibarz, A.** Comportamiento viscoelástico de pulpa de membrillo en función de la concentración de sólidos solubles. *Ciencia y Tecnología de Alimentos*, 26(1): 214-219. 2006.
- Pranoto, Y.; Lee, C. M. y Park, H. J.** Characterizations of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan. *LWT Food Science and Technology*. 40: 766-774. 2007.
- Singh, P.; Heldman, D.R.** Introduction to Food Engineering Fourth Editio R. Food Science and Technology International Series. Fourth edition. 2009
- Sobral, P.J.A.; Menegalli, F.C.; Hubinger, M.D. y Roques, M.A.** Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible film. *Food Hydrocolloids*. 15(4-6):423-432. 2001.
- Srinivasa, P.C; Ramesh, M. N. y Tharanathan, R.N.** Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. *Food Hydrocolloids*. 21(7): 1113–1122. 2007.
- Ström, A.; Schuster, E y Goh, S.** Rheological characterization of acid pectin samples in the absence and presence of monovalent ions. *Carbohydrate Polymers*. 113: 336–343. 2014
- Tamine, A. y Robinson, R.K.** Yogurt. *Ciencia y Tecnología*. Editorial Acribia S.A. Zaragoza. 1991.
- Thomazine, M.; Carvalho, R.A. y Sobral, P.J.A.** Physical Properties of Gelatin Films lasticized by Blends of Glycerol and Sorbitol. *Journal of Food Science*. 70(3):172-176. 2005.
- Ubonrat, S. y Bruce, R. H.** Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*. 24(8): 770–775. 2010.
- Yoo, S. H., Fishman, M. L., Savary, B. J., y Hotchkiss, A. T., Jr.** Monovalent salt induced gelation of enzymatically deesterified pectin. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 51, 7410–7417. . 2003.
- Yoo, Y. H., Lee, S., Kim, Y., Kim, K. O., Kim, Y. S., y Yoo, S. H.** Functional characterization of the gels prepared with pectin methylesterase (PME)-treated pectins. *International Journal of Biological Macromolecules*, 45: 226-230, 2009.

## **7. CAPÍTULO 7. DISEÑO Y SIMULACIÓN DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE PECTINAS**

### **7.1 INTRODUCCIÓN**

En este capítulo se presenta el diseño de una planta para la producción de pectina utilizando los residuos generados de una planta de jugo de naranja con la capacidad de cubrir la demanda de jugo del departamento del Cesar (un millón de habitantes), es decir donde se generen 280 kg de cáscara seca por hora, basado en los datos experimentales obtenidos a lo largo de esta tesis.

Los datos obtenidos en el capítulo 1 sobre las características del fruto en diferentes suelos, permitió determinar la posibilidad de evaluar una planta de producción de pectina a ser ubicada en la zona productora de naranja en el departamento del Cesar (Chimichagua, Colombia). Para el diseño de la planta, en este capítulo se identifican las características de la pectina y protopectina con el simulador Aspen Plus 8.1, mediante el método de contribución de grupos (MCG), moléculas que no hacen parte de la base de datos del simulador, y se incluyen los demás componentes que participan en la reacción de hidrólisis con ácido clorhídrico (Capítulo 3) para producir pectina y alcohol.

En los MCG las propiedades termodinámicas de una sustancia se relacionan con su estructura molecular que tiene especial influencia en el valor de las propiedades termodinámicas. Así, cada sustancia se considera formada por la unión de grupos estructurales definidos convenientemente. A cada uno de ellos se les asigna un determinado valor como contribución o aporte a la propiedad y se supone que es la misma en todo compuesto donde esté presente. El MCG tiene la ventaja de proporcionar estimaciones rápidas sin demasiados requerimientos computacionales. Dichos métodos han demostrado poseer un valor significativo, sin embargo su aplicación para la estimación de propiedades de macromoléculas ha sido muy limitada y de escaso uso en relación con los alimentos (Reynoso et al., 2010). El MCG se fundamenta en utilizar un conjunto significativamente mayor de datos que otros métodos, así como un mayor y más amplio conjunto de grupos. Marrero y Gani, (2001) consideran que la estructura molecular está compuesta por un conjunto de tres tipos de grupos: de primer, segundo y tercer orden y es capaz de tratar con clases de compuestos que no puede ser contemplado por otros métodos utilizados y Joback-Reid (1987) utiliza la información estructural básica de una molécula como una lista de grupos funcionales simples, agrega parámetros a estos grupos y calcula las propiedades de transporte y termofísicas como una función de la suma de los parámetros de dichos grupos, considerando 41 grupos químicos definidos y se usa ampliamente en la predicción de las propiedades críticas de varios tipos de sustancias.

Existen pocos estudios sobre el diseño, escalado y simulación del proceso de producción de pectina y los que existen reportan información general sobre las condiciones del proceso de las plantas o

se refieren a otros productos donde la pectina no es el producto principal (Ceron y Cardona, 2011). En este capítulo se incluyó el diseño convencional de equipos y aspectos técnicos relevantes para el escalado, tiempos de procesos, consumo de energía y comportamientos reológicos de la solución de pectina para determinar el comportamiento del calentamiento y se incluyó el balance de masa en cada operación unitaria y los costos de montaje de la planta y los ingresos y egresos para la producción mensual.

## 7.2 MATERIALES Y MÉTODOS

### 7.2.1 Reacción de obtención de pectina

Durante la extracción de pectina ocurre la reacción representada con la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, la cual consiste en una hidrólisis en la que se desplaza al grupo metil ( $\text{CH}_3^-$ ), y se sustituye por un grupo hidroxilo ( $-\text{OH}$ ), formando metanol ( $\text{CH}_3-\text{OH}$ ).



Ec. 7.1

Las características químicas de la cáscara de naranja, incluyendo el porcentaje encontrado de pectina, se presentan en la Tabla 7.1.

Tabla 7.1 Características químicas de las cáscaras de naranja finca Nueva Esperanza

Parámetro	Naranja Valencia	
	Durán et al., 2011a	Moreno et al., 2006
Humedad, %	72,0 ± 1,2	65 -74
Cenizas, %	3,7 ± 0,2	4,9 - 6,9
Extracto etéreo, %	0,26 ± 0,1	1,6 – 2,5
Carbohidratos, %	70,0± 3,5	62,7 – 75
Fibra, %	9,8 ± 0,5	13-25
Pectina %	7,4	17,0%

Teniendo en cuenta la pectina obtenida por Moreno et al. (2006) y la obtenida en este proyecto (Tabla 4.13) se encuentra que la eficiencia de la reacción es de 43,5%, para lograr una pectina de alto grado de esterificación con las condiciones optimizadas en el Capítulo 3.

### 7.2.2 Evaluación de propiedades de componentes no convencionales.

En el diseño de la planta de extracción de pectina se trabajó con seis componentes, **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, para simular en Aspen Plus 8.1, la hidrólisis de la cáscara de naranja (componente *Cáscara de naranja*) para lo cual se utilizan componentes convencionales (presentes en la base de datos) como ácido clorhídrico concentrado (componente *HCl*) en relación 1:10 con agua (componente *WATER*) que al realizar la hidrólisis produce metanol (componente *METHANOL*) y componentes no convencionales (no presentes en la base de datos) como la protopectina que se identifica como *MONPECTI* y la pectina como *RXNPECTI*. Los datos correspondientes a la estimación de propiedades críticas del HCl, metanol y agua fueron tomados

de la base de datos de Aspen y la protopectina y pectina se construyó por el método de contribución de grupos (Marrero-Gani 2001), que considera la estructura molecular compuesta por un conjunto de grupos de primer, segundo y tercer orden y Joback y Reid (1987) para determinar la propiedad del compuesto estimada como la suma de la contribución de grupos simples de primer orden que ocurren en la estructura molecular.

Tabla 7.1 Lista de componentes convencionales (CONV) y no convencionales (NCONV)

#	Componente ID	Tipo	Nombre componente	Fórmula
1	<i>HCL</i>	CONV	HYDROGEN- CHLORIDE	HCl
2	<i>METHANOL</i>	CONV	METHANOL	CH <sub>4</sub> O
3	<i>MONPECTI</i>	CONV		
4	<i>RXNPECTI</i>	CONV		
5	<i>CASCARA</i>	NCONV		
6	<i>WATER</i>	CONV	WATER	H <sub>2</sub> O

La aproximación en la estructura molecular para los componentes *MONPECTI* y *RXNPECTI*, se muestran en la Figura 7.1 y Figura 7.2, respectivamente.

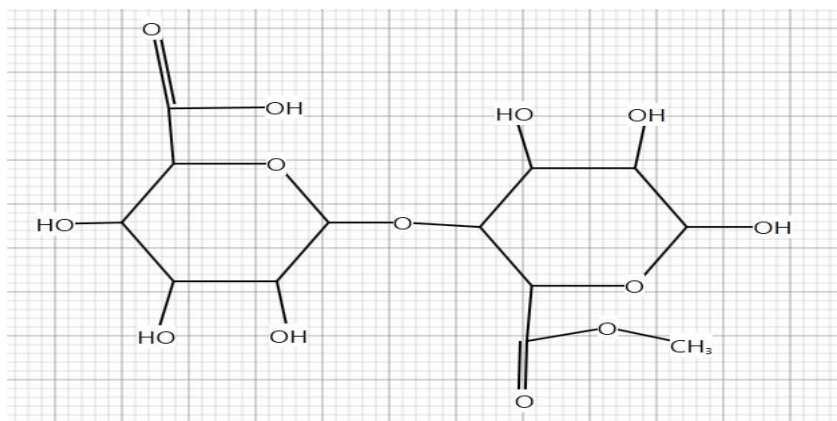


Figura 7.1 Aproximación componente *MONPECTI* (C<sub>13</sub>O<sub>13</sub>H<sub>20</sub>).

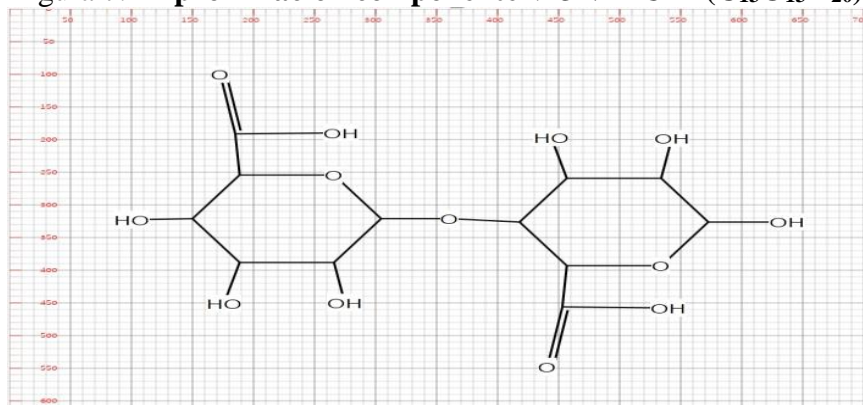


Figura 7.2 Aproximación componente *RXNPECTI* (C<sub>12</sub>O<sub>13</sub>H<sub>18</sub>)

### 7.2.3 Diagrama de proceso.

En la Figura 7.3 se muestra el diagrama de proceso seleccionado para llevar a cabo la simulación de la extracción de pectina *RXNPECTI* ( $C_{12}O_{13}H_{18}$ ). El cual consta de una tolva de mezcla de cáscara de naranja (*CASCARA*), ácido clorhídrico concentrado (*HCL CONC*) y agua (*AGUA*) en proporción 1:10 en base seca de cáscara de naranja (la pulpa ingresa como inerte al sistema y el resto entra como *MONPECTI* (protopectina) que es la cantidad que va a la reacción), sale como *MEZCLA* y entra al reactor (reactor de rendimiento) donde sucede la reacción de hidrólisis (Ec. 7.1), saliendo la mezcla húmeda llamada (*WETPECT*) que contiene HCl, metanol, protopectina, pectina, cáscara (inerte) y agua y pasa a los tanques de enfriamiento TK1 y TK2 que van surtiendo de *WETPECT FRIA* al filtro de placas (*FILTRO*) donde es retenido el sólido como *RESIDUO* (contiene metanol, HCl, protopectina, pectina y agua) que sale finalmente como *RESIDUO FIN* y el líquido *MIX* (contiene el resto de metanol, HCl, protopectina, pectina y agua) pasa al calentador (*EVAPORADOR*) para subir la temperatura a 100°C y posterior entrada como *HOT MIX* al *FLASH* para retirar una cantidad de agua (50%) que permita el menor uso de alcohol en la siguiente etapa, saliendo como *LIQUID*, el cual pasa por un intercambiador de calor (*ENFR CON*) y sale como *CON-FRIO* que va a al *SEPARADOR* donde se agrega el etanol al 96% para la separación de pectina de los demás componentes (HCl, protopectina, metanol, carotenoides, agua) saliendo como *GEL-PECT* que entra como *GEL-PR* (85-89% de humedad, medida en laboratorio) saliendo a un filtro (*PRENSA*) cuya torta es la *PECTINA HUMEDA* (15% de humedad) que va al sistema de secado para salir como pectina al 5% de humedad (adecuada para empaque) y sale *LIQ-PR*. Por otro lado, en la corriente *ETANOL* (que lleva etanol, metanol, HCl, agua) entra como (*ET-COL*) a la torre de destilación saliendo *ETANOL- T* y *AGUA 2*, que sale como *ETANOL-D* después de una pérdida del 5% (*PERD*) y entra al *MIX ALC* donde se mezcla con etanol fresco (*ET-FRES*) para volver ingresar al *SEPARADO* como *ETANOL-I*. Los resultados del software aspen para cada unidad de la planta de producción de pectinas se presentan en el Anexo 5

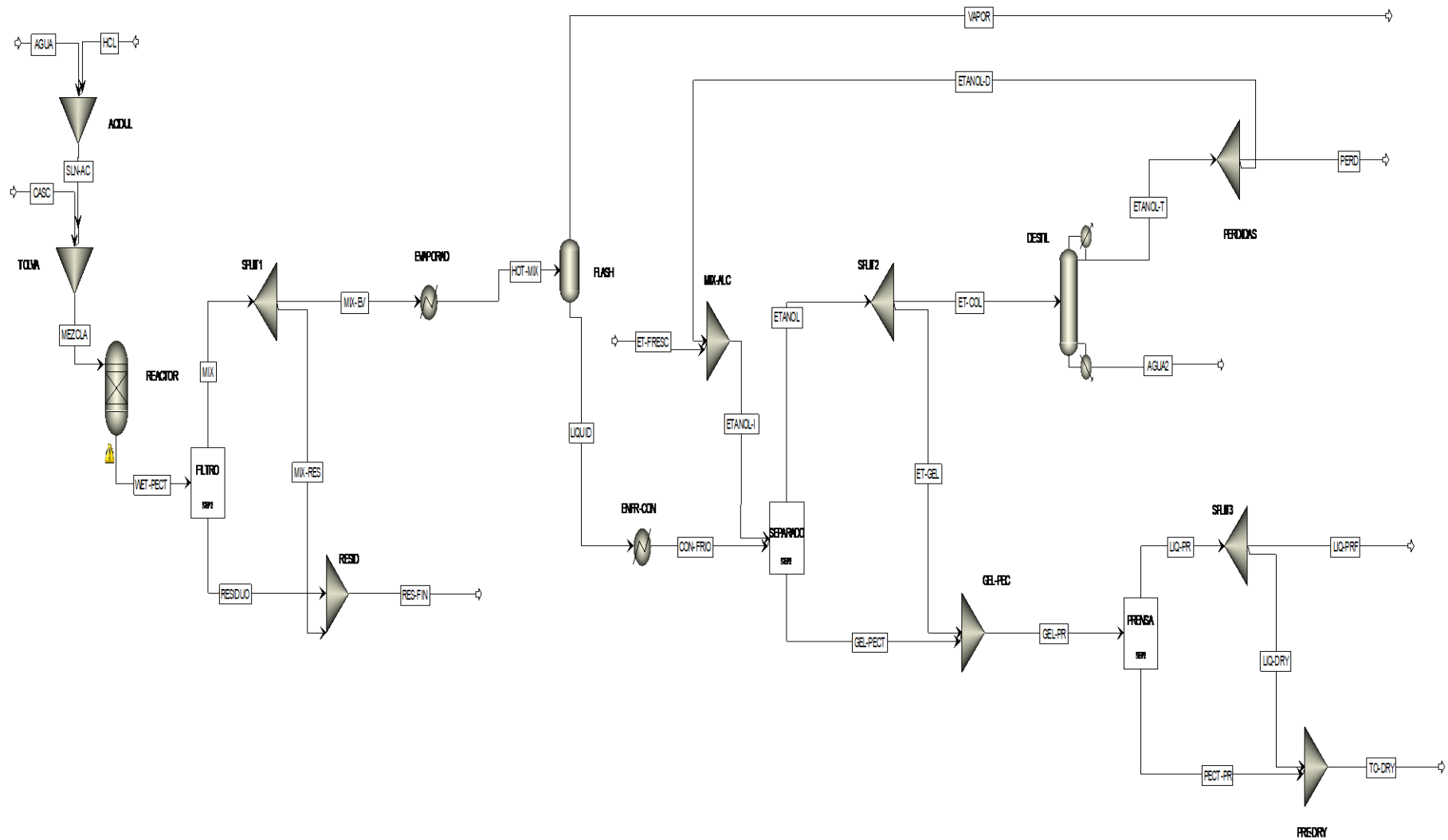


Figura 7.3 Diagrama de proceso de la planta de obtención de pectina.



### 7.2.3.1 Hidrólisis

La hidrólisis se realiza en el reactor con las mejores condiciones encontradas en el capítulo 3. En el laboratorio se encontró que por cada 100 mL de agua se requieren 6 mL de HCl 0,5 N o sea con los datos de entrada, se necesitan 120 L de *HCL* al 0,5 N (para lograr pH de 1,5) ó 5 L de *HCl* al 37% de pureza.

Las condiciones de operación del reactor son: 58,6 min, 250 rpm, 85°C, pH: 1,5, para una eficiencia de la reacción del 43,5% con calentamiento convencional.

### 7.2.3.2 Tanques.

Se utiliza un tanque para la hidrólisis (*REACTOR*) y tres tanques de enfriamiento (dos para uso alterno de *WET PECT* y otro para el enfriamiento de *LIQUID (CON-FRIO)*), cilíndricos con conos de fondo esférico y cónico debido a los requerimientos de descarga. Las dimensiones de los tanques se calculan como sugiere Couper et al. (2010), Green y Perry (2008), y McCabe et al. (1993), con relación entre la altura del líquido y diámetro del tanque y el volumen total del tanque se calcula para un 75% del volumen ocupado.

### 7.2.3.3 Filtración

La solución hidrolizada sale del reactor (*WET PECT*) se enfría en tanques TK1 y TK2 y pasa por un filtro prensa (*FILTRO*), donde los residuos de cáscara de naranja empleados en la hidrólisis ácida salen del filtro como *RESIDUO*. En el *FILTRO* queda toda la pulpa (inerte) y un 10% de los demás componentes y la solución que corresponde al resto sale como *MIX*. La filtración se toma como un sistema de tratamiento de agua municipal, el cual es diseñado para corrientes de alimentación de alta viscosidad (Engineers, 2003; Shammas y Wang, 2007). La velocidad de flujo de suspensión, concentración de sólido, gravedad específica y fracción deseada de sólido seco en la torta es información de entrada para el diseño. El tamaño standard del filtro se usa para determinar el número de filtros requeridos en paralelo y el consumo de energía que es una función de la velocidad de flujo volumétrico se calcula como la potencia de la bomba según valores recomendados por Faure Equipments S.A. (2003).

### 7.2.3.4 Evaporación y precipitación

Para precipitar la pectina se debe evaporar previamente el agua (50%) que contiene el filtrado (*MIX*) pasando a través de un evaporador a 100°C y sale como *HOT MIX* y entra a un equipo *FLASH*. La precipitación se realiza en un tanque con agitación agregando etanol al 96% en una relación 1.1:1.

### 7.2.3.5 Secado y molienda.

Se utilizó la curva de secado reportada por Casas et al., 2015 (Figura 6.4). La velocidad de secado de la gel de pectina después de precipitación con etanol se realizó con una velocidad de aire de 2,2 m/s a 45°C (temperatura seleccionado según Graham y Sheperd (1951)). Esta curva de secado se usa para determinar el tiempo requerido para lograr una humedad final en la gel de 5 % y el área total de secado ( $A_d$ ) a partir del peso de pectina de gel por unidad de área ( $3,32 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-2}$ ) por Ec. 7.2.

El secador por lotes de cinta transportadora se diseñó para secar 12,7 mm de espesor de la capa de gel (Couper et al., 2010; Hull et al., 1953).

$$A_d = \frac{M_{gel}}{3,32} \quad \text{Ec. 7.2}$$

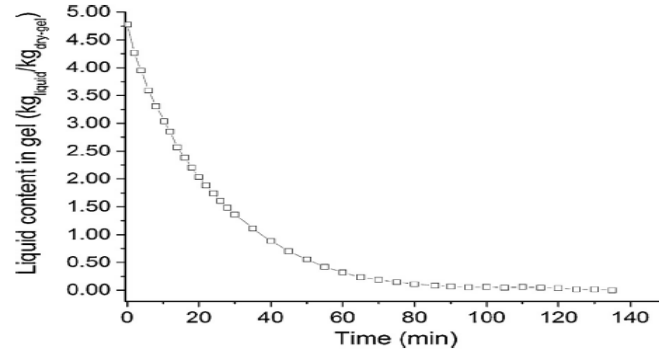


Figura 7.4 Curva de secado para gel de pectina (Casas et al, 2015).

La longitud del secador se obtiene de las Ec. 7.3 y 7.4 y la molienda se realiza a través de un molino de martillo (Couper et al., 2010; Green y Perry, 2008).

$$L = \frac{A_d}{(N_{cy} * W_b)} \quad \text{Ec. 7.3}$$

siendo  $A_d$ : área total de secado ( $m^2$ );  $N_{cy}$ : número de ciclos del secado y  $W_b$ : ancho de la cinta transportadora.

$$N_{cy} = \frac{CT}{t_d} \quad \text{Ec. 7.4}$$

Siendo  $CT$  tiempo de ciclo de producción (min) y  $t_d$ : tiempo de secado para lograr un 5% de humedad en la pectina (min).

### 7.2.3.6 Agitación y transferencia de calor.

La suspensión hidrolizada tiene un comportamiento no newtoniano que sirve para determinar el tipo, la velocidad de agitación, dimensiones y consumo de potencia de impulsores (Paul et al, 2004). Los tiempos de calentamiento y enfriamiento dependen del coeficiente de transferencia de calor global,  $U$ , en el reactor (Ecuación 7.5 y 7.6).

$$T_2 = T_s - (T_s - T_1) \times \exp \left[ - \left( \frac{UA}{MC_p} \right) t \right] \quad \text{Ec. 7.5}$$

$$T_2 = (T_1 - T_{c\omega, in}) \exp \left[ - \left( \frac{m_{c\omega} C_p^{c\omega}}{MC_p} \right) \left( \frac{K_2 - 1}{K_2} \right) t \right] \quad \text{Ec. 7.6}$$

Con

$$K_2 = \exp\left(\frac{UA}{\dot{m}_{cw} C_p^{cw}}\right)$$

$$T_{cw,out} = \exp\left(-\frac{UA}{\dot{m}_{cw} C_p^{cw}}\right) \times (T_{cw,in} - T_2)$$

**Ec. 7.7 y 7.8**

El coeficiente de transferencia de calor global U se evalúa con la Ecuación 7.9

$$U = \frac{1}{(1/h_{tk} + 1/h_c + R_f)}$$

**Ec. 7.9**

Siendo  $h_c$  el coeficiente de transferencia de calor de la corriente utilizada (vapor o agua fría),  $h_{tk}$  el coeficiente del fluido en el tanque y las incrustaciones en el tanque se determinan por medio de la resistencia de ensuciamiento,  $R_f$ . Los valores de la resistencia de ensuciamiento se toman de la literatura (Kern, 1983). El coeficiente de transferencia de calor para el tanque se estima usando las correlaciones (Ec. 7.10 y 7.11) recomendadas para fluidos por adelgazamiento por cizalla en contacto con bobinas sumergidas (Chhabra y Richardson, 2008).

$$\frac{h_{tk} D_c}{k_t} = 0.036 Re^{0.64} Pr^{0.37} \left(\frac{\mu_{eff}}{\mu_{eff,w}}\right)^{0.2} \left(\frac{D_t}{D_{tk}}\right)^{-0.375}$$

**Ec. 7.10**

$$Pr = \frac{c_p \mu_{eff}}{k_t}$$

**Ec. 7.11**

Siendo  $Re = \frac{\delta N D^2}{\mu_{eff}}$

**Ec. 7.12**

Donde  $\delta$  = densidad,  $N$  = velocidad de agitación,  $D$  = diámetro y  $\mu$  = viscosidad efectiva

$$\mu_{eff} = \kappa \gamma^{(n-1)}$$

**Ec. 7.13**

donde  $\kappa$  = factor de consistencia y  $\gamma$  = velocidad de cizalla

$$\gamma = \kappa_s N$$

**Ec. 7.14**

Donde  $\kappa_s$  = constante para calculo de velocidad de cizalla promedio es asumido como 11,6 (adoptado de Chhabra y Richardson, 2008) y  $N$  = velocidad de agitación.

El coeficiente de transferencia de calor para corriente de presión media fue de  $6814 \text{ W (m}^2 \text{ K)}^{-1}$ , Kern, (1983).

Para agua de enfriamiento, el coeficiente de transferencia de calor se calcula usando una correlación de fase simple como fluido newtoniano en tubos rectos (Kakac y Liu, 2002), Ecuación. 7.13 y 7.14

$$Nu_{ht} = \left(\frac{f}{8}\right) \frac{(Re - 1000)Pr}{[1 + 12.7(f/8)^{0.5}(Pr^{2/3} - 1)]}$$

**Ec. 7.15**

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left( \frac{(\epsilon/D_c)}{3.7} + \frac{2.51}{Re \sqrt{f}} \right)$$

**Ec. 7.16**

Siendo Pr el número de Prandt, f el factor de fricción, D<sub>c</sub> el diámetro exterior del tubo de enfriamiento. El efecto de la geometría sobre Nu<sub>ht</sub> se determina con la Ec. 7.17 y 7.18 (Kakac y Liu, 2002).

$$\frac{Nu_c}{Nu_{ht}} = 1 + 3.6 \left[ 1 - \left( \frac{D_c}{D_t} \right) \right] \left( \frac{D_c}{D_t} \right)^{0.8}$$

**Ec. 7.17**

$$Nu_c = \frac{h_c D_c}{k}$$

**Ec. 7.18**

El cálculo de la energía consumida se calcula de la potencia de la agitación (Ec. 7.19) para un impulsor de velocidad rotacional que permite un régimen de mezcla homogénea en el tanque (Walas, 1990).

$$P = N_p N^3 D_a^5 \rho$$

**Ec. 7.19**

Siendo N: velocidad de agitación, D diámetro y  $\rho$ = densidad

### **7.2.3.7 Diseño del sistema de recuperación de etanol.**

Para recuperar el etanol utilizado para precipitar la pectina en el tanque de precipitación (*SEPARADO*), el alcohol que sale (*ET-COL*) se envía a la columna de destilación, diseñada con el algoritmo DSTWU de Aspen Plus v8.1® y posterior un riguroso modelo RadFrac, que incluye un condensador y rehervidor diseñado con interface of Aspen Plus® “Exchanger Design and Rating”. Se utilizó UNIFAC Y UNIQUAC para cálculo del equilibrio de fases y estimación de parámetros.

## **7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

Las escalas posibles de producción que se pueden lograr para una planta de producción de jugo se muestran en la Tabla 7.3.

**Tabla 7.2 Escalas de producción de una planta de producción de jugo. (Servicio nacional del emprendedor, 2016)**

	<b>Escala (rango de producción)</b>
Microempresa/artesanal	De 20 a 500 L.día <sup>-1</sup>
Pequeña empresa	De 500 a 3.000 L.día <sup>-1</sup>
Mediana empresa	De 3.000 a 10.000 L.día <sup>-1</sup>
Gran empresa	Más de 10.000 L.día <sup>-1</sup>

El consumo en Colombia per cápita de jugo de naranja es de 0,014 L/día (Cadena de cítricos en Colombia, 2005) por un millón de habitantes del Cesar o sea un consumo de 14.000 L. De tal manera que para cubrir la demanda de consumo interno de jugo de naranja, sería necesario instalar una planta como mediana empresa o sea entre 3.000 y 10.000 L.

Si la producción fuera de 10.000 L/día, se necesitarían aproximadamente 10.500 kg de jugo (densidad: 1,050 gcm<sup>-3</sup>). La naranja de la finca Nueva Esperanza en estado de madurez 2, tiene un 54,3 ± 5,5% en jugo (Tabla 1.13), por lo que se necesitarán 19.337 kg de naranja/día. El peso promedio de la naranja de la misma finca es 192,2 ± 42,8 (Tabla 1.13) por lo que se podría estimar un peso promedio de 200 g o sea que se requieren 96.685 naranjas/día (lo que debería producir cinco hectárea de suelo cultivado con naranja).

Para esa producción se tendrían 8.837 kg de cáscara fresca (78% de humedad, determinado en laboratorio), se tendrá en cáscara seca 1.961 kg.día<sup>-1</sup> que dividido entre 7 horas diarias de trabajo se utilizaran 280 kg de cáscara seca por lotes y 2.080 kg de agua para una relación 1:10. La planta sería ubicada en el municipio de Chimichagua en una vereda cerca a la producción de naranja y la planta extractora de jugo de naranja para una producción de 19,774 kg de pectina por hora

### 7.3.1 Propiedades físicas.

En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.** se presentan las propiedades estimadas por Aspen Properties y el método utilizado para los componentes no convencionales (*MONPECTI* y *RXNPECTI*).

**Tabla 7.3 Estimación de propiedades de moléculas no convencionales.**

Propiedad	Parámetro	<i>MONOPECTINA</i>	<i>RXNPECTI</i>	Unidades	Método
		(C <sub>13</sub> O <sub>13</sub> H <sub>20</sub> )	(C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> O <sub>13</sub> )		
		Valor estimado			
MOLECULAR WEIGHT	MW	384,2946	370,26712		FORMULA

NORMAL BOILING POINT	TB	1327,36	1396,12	K	JOBACK
CRITICAL TEMPERATURE	TC	1761,70161	1888,8628	K	JOBACK
CRITICAL PRESSURE	PC	3668646,39	4277450,86	N/SQM	JOBACK
CRITICAL VOLUME	VC	0,8255	0,7875	CUM/KMOL	JOBACK
CRITICAL COMPRES.FAC	ZC	0,20675848	0,21449043		DEFINITI
IDEAL GAS CP AT 300 K		393284,82	383926,6	J/KMOL-K	JOBACK
AT 500 K		593437,5	577395	J/KMOL-K	JOBACK
AT 1000 K		882800	852970	J/KMOL-K	JOBACK
STD. HT.OF FORMATION	DHFORM	-2,14E+09	-2,36E+09	J/KMOL	JOBACK
STD.FREE ENERGY FORM	DGFORM	-1,53E+09	-1,75E+09	J/KMOL	JOBACK
VAPOR PRESSURE AT TB		101319,295	101318,169	N/SQM	RIEDEL
AT 0.9*TC		1104998,46	1344669,21	N/SQM	RIEDEL
AT TC		3668646,39	4277450,86	N/SQM	RIEDEL
ACENTRIC FACTOR	OMEGA	1,06906893	0,99549017		DEFINITI
HEAT OF VAP AT TB	DHVLB	162270771	169643107	J/KMOL	DEFINITI
LIQUID MOL VOL AT TB	VB	0,25128671	0,24099709	CUM/KMOL	GUNN-YAM
SOLUBILITY PARAMETER	DELTA	28807,3574	30958,4057	(J/CUM)**.5	DEFINITI
UNIQUAC R PARAMETER	GMUQR	11,2966381	10,9255109		BONDI
UNIQUAC Q PARAMETER	GMUQQ	9,216	8,952		BONDI
PARACHOR	PARC	658,8	633		PARACHOR

### 7.3.2 Parámetros reológicos.

En la Figura 7.5 se muestra la viscosidad de la solución después de la hidrólisis ácida en función de la velocidad de cizalla determinando que el fluido es no newtoniano (Darby, 2001), donde la viscosidad es inversa a la temperatura y velocidad de agitación. Mediante interpolación lineal de los resultados de Casas et al. (2015) desarrollados en viscosímetro a velocidades de 100 rpm, a 85°C se obtiene un índice de flujo ( $n$ ) de 0,44 y un factor de consistencia ( $k$ ) = 0,845 Pas <sup>$n$</sup> .

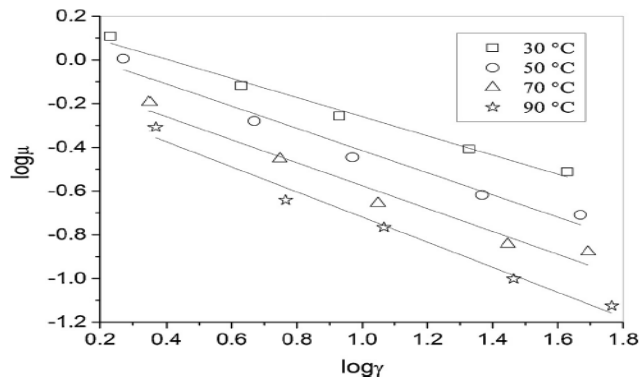


Figura 7.5 Viscosidad (Pa\*s) como una función de la velocidad de cizalla (1/s) (Casas et al, 2015)

Los datos obtenidos y aplicados en la Ec. 7.13 y el uso de la Figura 7.5 permiten encontrar la viscosidad

Los valores para viscosidad, capacidad calorífica y densidad, necesarios para la estimación de consumo de energía, tamaño y tiempo de proceso se muestran en la Tabla 7.5.

Tabla 7.4 Propiedades termofísicas de corrientes líquidas

Identificación	T(°C)	$\rho = \text{kg.}(\text{m}^3)^{-1}$	$\mu$ (cP)	$C_p$ (kJ.kg <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
Suspensión hidrolizada <sup>1</sup>	60	1140	114,3	3,59
Solución acuosa de ácido clorhídrico <sup>2</sup>	25	1192,98	1,16	3,47
Filtrado (MIX) <sup>1</sup>	40	936	1,45	3,14

<sup>1</sup> Casas et al, 2015 <sup>2</sup> Casa matriz Merck-

### 7.3.3 Condiciones de calentamiento y enfriamiento.

Los tiempos de calentamiento y enfriamiento en la Tabla 7.6 indican que la calefacción en el reactor es más eficiente que el tanque de enfriamiento TK- 03/04, como consecuencia del mayor coeficiente global de transferencia de calor en el reactor (637,2 y 133,33 Wm<sup>-2</sup>K<sup>-1</sup>). Además, el incremento en la viscosidad decrece la velocidad de transferencia de calor

Tabla 7.5 Condiciones de calentamiento y enfriamiento

Operación	T <sub>0</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Masa (kg)	Tiempo (h)
Calentamiento reactor	30	85	2851,0	0,86
Tanques de enfriamiento (TK1 y TK2)	85	56	2851	0,71

Tanque de enfriamiento (Concentrado)	100	50	1433,5	0,6
---	-----	----	--------	-----

En la Tabla 7.7 se muestra el tiempo estimado por Casas et al (2015) para cada etapa del proceso y su ajuste al diseño de este proceso. La etapa de hidrólisis utiliza un tiempo de operación de 3,61 h, por lo tanto, el proceso de hidrólisis es la etapa significativa en cuanto al tiempo y continuidad se refiere. Por lo anterior, se ubican dos tanques de enfriamiento a la salida del REACTOR, en uno se vierte el contenido del reactor para enfriamiento, mientras se carga de nuevo el reactor; el segundo tanque se utiliza como descarga mientras con el primero se van realizando las demás operaciones unitarias con el fin de disponer de un proceso semicontinuo y mejorar la productividad del proceso.

**Tabla 7.7 Temperatura y tiempo de operación de principales etapas del proceso de producción**

Etapa	Equipo	Tiempo (h)	Número de etapas	Tiempo total (h)
Hidrólisis	Reactor	3,61	1	3,61
Filtración	Filtro	2,14	3	0,71
Precipitación	Separador	5,77	2	2,88
Prensado	Prensa	1,42	1	1,42
Secador	Secador	1,75	1	1,75
	pectina			
Molino	Molino	0,83	1	0,83

La Tabla 7.8 muestra el flujo y las fracciones másicas de cada una de las corrientes en el proceso.



Tabla 7.8 Resultados de las corrientes de la simulación

	HCL	AGUA	SLN-AC	CASC	AGUA 2	CON- FRIO	ET-COL	ET- FRESC	ET- GEL	ETANOL D	ETANOL -I	ETANOL- T	GEL- PECT	GEL- PR		
Temperature C	35	35	35,1	35	99,7	50	62,3	25	62,3	62,3	77,5	73,6	77,5	62,3	62,1	
Pressure bar	1	1,013	1	1,013	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Vapor Frac	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
Mole Flow kmol/hr	0,093	115,458	115,551	40,095	73,615	77,117	105,165	2,512	4,383	109,547	29,972	32,484	31,549	0,053	4,436	
Mass Flow kg/hr	3,404	2080	2083,404	767,6	1350,532	1433,537	2688,609	115,725	112,052	2800,662	1271,174	1386,899	1338,077	19,774	131,826	
Volume Flow cum/hr	2,392	2,113	2,116	0,764	1,46	1,461	3,142	0,145	0,131	3,273	1,708	1,853	1,798	0,008	0,14	
Enthalpy Gcal/hr	-	0,002	-7,859	-7,861	-2,79	-4,958	-5,292	-7,075	-0,166	-0,295	-7,37	-1,943	-2,11	-2,046	-0,032	-0,327
Mass Flow kg/hr																
HCL	3,404	0	3,404	0	0	0,011	0,124	0	0,005	0,129	0,117	0,117	0,124	0	0,005	
METHANOL	0	0	0	0	0	0,203	2,209	0	0,092	2,301	2,098	2,098	2,208	0	0,092	
MONPECTI	0	0	0	47,6	25,584	26,65	25,584	0	1,066	26,65	0	0	0	0	1,066	
RXNPECTI	0	0	0	0	0	19,774	0	0	0	0	0	0	0	19,774	19,774	
WATER	0	2080	2080	720	1324,946	1386,899	1398,392	0	58,28	1456,673	69,774	69,774	73,446	0	58,28	
ETHAN-01	0	0	0	0	0,002	0	1262,301	115,725	52,609	1314,909	1199,184	1314,909	1262,299	0	52,609	
Mass Frac																
HCL	1	0	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0,001	0	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0	0,001	
MONPECTI	0	0	0	0,062	0,019	0,019	0,01	0	0,01	0,01	0	0	0	0	0,008	
RXNPECTI	0	0	0	0	0	0,014	0	0	0	0	0	0	0	1	0,15	
WATER	0	1	0,998	0,938	0,981	0,967	0,52	0	0,52	0,52	0,055	0,05	0,055	0	0,442	
ETHAN-01	0	0	0	0	0	0	0,469	1	0,469	0,469	0,943	0,948	0,943	0	0,399	

Mole Flow kmol/h															
HCL	0,093	0	0,093	0	0	0	0,003	0	0	0,004	0,003	0,003	0,003	0	0
METHANOL	0	0	0	0	0	0,006	0,069	0	0,003	0,072	0,065	0,065	0,069	0	0,003
MONPECTI	0	0	0	0,129	0,069	0,072	0,069	0	0,003	0,072	0	0	0	0	0,003
RXNPECTI	0	0	0	0	0	0,053	0	0	0	0	0	0	0	0,053	0,053
WATER	0	115,458	115,458	39,966	73,546	76,985	77,623	0	3,235	80,858	3,873	3,873	4,077	0	3,235
ETHAN-01	0	0	0	0	0	0	27,4	2,512	1,142	28,542	26,03	28,542	27,4	0	1,142
Mole Frac															
HCL	1	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
METHANOL	0	0	0	0	0	0	0,001	0	0,001	0,001	0,002	0,002	0,002	0	0,001
MONPECTI	0	0	0	0,003	0,001	0,001	0,001	0	0,001	0,001	0	0	0	0	0,001
RXNPECTI	0	0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0	0	0	1	0,012
WATER	0	1	0,999	0,997	0,999	0,998	0,738	0	0,738	0,738	0,129	0,119	0,129	0	0,729
ETHAN-01	0	0	0	0	0	0	0,261	1	0,261	0,261	0,868	0,879	0,868	0	0,257
Mass Flow kg/hr	3,404	2080	2083,404	1000	1350,532	1433,537	2688,609	115,725	112,052	2800,662	1271,174	1386,899	1338,077	19,774	131,826
Enthalpy Gcal/hr	-	-7,859	-7,861	-2,742	-4,958	-5,292	-7,075	-0,166	-0,295	-7,37	-1,943	-2,11	-2,046	-0,032	-0,327
Temperature C				35											
Pressure bar	1	1,013	1	1,013	1	1	1	1	1	1		1		1	1
Vapor Frac				0											
Mass Flow kg/hr	0	0	0	232,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Enthalpy Gcal/hr				0,048											
Mass Flow kg/hr															
PULP	0	0	0	232,4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Frac															
PULP	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

HOT-MIX	LIQ-DRY	LIQ-PR	LIQ-PRF	LIQUID	MEZCLA	MIX	MIX-EV	MIX-RES	PECT-PR	PERD	RES-FIN	RESIDUO	TO-DRY	VAPOUR	WET-PECT
100	62,1	62,1	62,1	100	35	85	85	85	62,1	77,5	85		61,7	100	85
1,013	1	1	1	1,013	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,013	1
0,431	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0
154,234	0,096	4,38	4,284	77,117	155,646	155,644	154,234	1,41	0,056	1,577	1,41	0	0,152	77,117	155,644
2825,182	2,423	110,99	108,563	1433,5	2851	2851,004	2825,182	25,822	20,84	66,904	25,822	0	23,263	1391,6	2851
2038,757	0,003	0,13	0,128	1,541	2,881	3,033	3,006	0,027	0,009	0,09	0,027	0	0,014	2362,3	3,033
-9,728	-0,006	-0,293	-0,287	-5,221	-10,651	-10,515	-10,419	-0,095	-0,033	-0,102	-0,095		-0,04	-4,404	-10,515
3,373	0	0,005	0,005	0,011	3,404	3,404	3,373	0,031	0	0,006	0,031	0	0	3,362	3,404
1,711	0,002	0,092	0,09	0,203	0	1,727	1,711	0,016	0	0,11	0,016	0	0,002	1,509	1,727
26,65	0	0	0	26,65	47,6	26,894	26,65	0,244	1,066	0	0,244	0	1,066	0	26,894
19,774	0	0	0	19,774	0	19,955	19,774	0,181	19,774	0	0,181	0	19,774	0	19,955
2773,673	1,272	58,28	57,008	1386,9	2800	2799,025	2773,673	25,351	0	3,672	25,351	0	1,272	1386,8	2799,03
0	1,149	52,609	51,46	0	0	0	0	0	0	63,115	0	0	1,149	0	0
0,001	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0	0,001		0	0,002	0,001
0,001	0,001	0,001	0,001	0	0	0,001	0,001	0,001	0	0,002	0,001		0	0,001	0,001
0,009	0	0	0	0,019	0,017	0,009	0,009	0,009	0,051	0	0,009		0,046	0	0,009
0,007	0	0	0	0,014	0	0,007	0,007	0,007	0,949	0	0,007		0,85	0	0,007
0,982	0,525	0,525	0,525	0,967	0,982	0,982	0,982	0,982	0	0,055	0,982		0,055	0,997	0,982
0	0,474	0,474	0,474	0	0	0	0	0	0	0,943	0		0,049	0	0
0,093	0	0	0	0	0,093	0,093	0,093	0,001	0	0	0,001	0	0	0,092	0,093
0,053	0	0,003	0,003	0,006	0	0,054	0,053	0	0	0,003	0	0	0	0,047	0,054
0,072	0	0	0	0,072	0,129	0,073	0,072	0,001	0,003	0	0,001	0	0,003	0	0,073
0,053	0	0	0	0,053	0	0,054	0,053	0	0,053	0	0	0	0,053	0	0,054

153,962	0,071	3,235	3,164	76,985	155,424	155,369	153,962	1,407	0	0,204	1,407	0	0,071	76,978	155,369
0	0,025	1,142	1,117	0	0	0	0	0	0	1,37	0	0	0,025	0	0
0,001	0	0	0	0	0,001	0,001	0,001	0,001	0	0	0,001	0	0	0,001	0,001
0	0,001	0,001	0,001	0	0	0	0	0	0	0,002	0	0	0	0,001	0
0	0	0	0	0,001	0,001	0	0	0	0,051	0	0	0	0,019	0	0
0	0	0	0	0,001	0	0	0	0	0,949	0	0	0	0,352	0	0
0,998	0,739	0,739	0,739	0,998	0,999	0,998	0,998	0,998	0	0,129	0,998	0	0,465	0,998	0,998
0	0,261	0,261	0,261	0	0	0	0	0	0	0,868	0	0	0,164	0	0
2825,182	2,423	110,99	108,563	1433,5	3083,4	2851,004	2825,182	25,822	20,84	66,904	258,222	232,4	23,263	1391,6	3083,4
-9,728	-0,006	-0,293	-0,287	-5,221	-10,603	-10,515	-10,419	-0,095	-0,033	-0,102	0,194	0,29	-0,04	-4,404	-10,225
					35						85	85			85
1,013	1	1	1	1,013	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1,013	1
					0						0	0			0
0	0	0	0	0	232,4	0	0	0	0	0	232,4	232,4	0	0	232,4
					0,048						0,29	0,29			0,29
0	0	0	0	0	232,4	0	0	0	0	0	232,4	232,4	0	0	232,4
0	0	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1	1	0	0	1

### 7.3.4 Diseño de tanques.

Las dimensiones del tanque para contener 2.080 kg de agua, 280 g de cáscara y ácido (2851 kg) en un 75% de capacidad se muestran en la Tabla 7.9. Los ensayos realizados en la empresa Klarens (Anexos 3) permitieron trabajar con una marmita de 200 L para 25,51 kg de cáscara fresca, lo que extrapolado para una operación por lotes para 1262 kg de cáscara fresca significa necesitar un volumen de 9894 L, el cual debe estar encaquetado para suministrar vapor de baja presión. Los dos tanques TK1 y TK2 deben tener las mismas dimensiones pues del reactor se verterá directamente a cada uno de ellos por separado. El tanque TK3 que servirá para el enfriamiento de la corriente HOT MIX, deja el residuo en la etapa de filtrado y ha eliminado el 50% del agua, por lo tanto su volumen es más pequeño (1433,53 kg). El tanque SEPARADOR, donde sucede la precipitación es del doble del tamaño del TK3, pues recibe una relación 1:1 de etanol al 96% por lo que se puede diseñar de las mismas condiciones que los tanques TK1 y TK2.

Tabla 7.6 Dimensiones de tanques

Tanque	Altura (m)	Diámetro (m)	Volumen (m <sup>3</sup> )
Reactor	3,6	1,9	10,2
TK1	3,6	1,9	10,2
TK2	3,6	1,9	10,2
TK3	3,0	1,5	5,3
Tanque SEPARADOR	3,6	1,9	10,2

### 7.3.5 Diseño del tren de filtración

Se dispone de un total de 232,4 kg de material inerte (PULP) y un volumen de 3,3 m<sup>3</sup> (Tabla 7.8, WET PECT). De acuerdo a la Tabla 7.10 se necesitarían 3 baterías de 1,15 m<sup>3</sup> con un tamaño del marco de 800 mm con 16 placas (Figura 7.6). Del total de carga de 2.851 kg, en el RESIDUO- FIN se presentan los datos de la torta y en la corriente MIX lo correspondiente al filtrado.

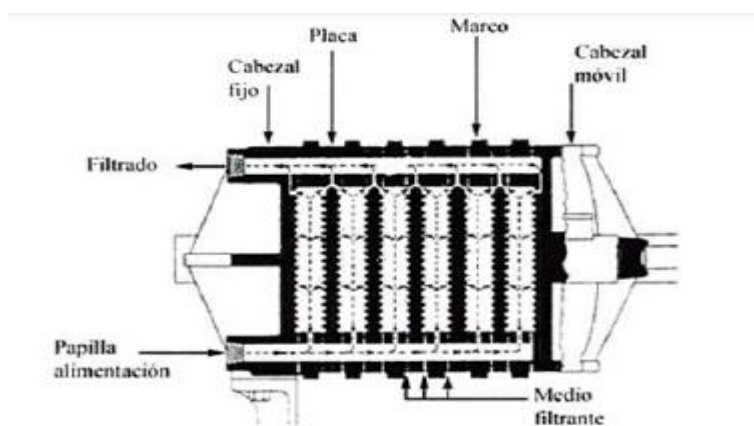


Figura 7.6 Componentes de un filtro prensa de marcos y placas (Casas et al, 2015)

**Tabla 7.10** Unidades de filtración (Engineers, 2003)

Tamaño estándar del marco (mm)	Número de placas	Volumen de cada cámara (m <sup>3</sup> )	Unidades mínimas requeridas	Total de volumen disponible (m <sup>3</sup> )	Sobre diseño (%)
630	27	0,0065	7	1,23	16
630	33	0,0079	5	1,31	23
800	16	0,0065	11	1,15	8
800	53	0,0079	3	1,26	18

### 7.3.6 Diseño del secador.

La corriente TO DRY tiene 85% de pectina y el resto es monopectina, agua y etanol (13,99 -14,65% de humedad encontrada en laboratorio); esta corriente entra al secador, utilizando una banda transportadora. La correa se utiliza para formar una capa fina de pectina, que se seca por lotes. De acuerdo a la masa total a secar de 23,263 kg se requiere un área total (Ec. 7.2) de 7,12 m<sup>2</sup>. El tiempo de secado para lograr una gel del 5% de humedad es de 90 min (Figura 7.4) y con 1,16 ciclos de secado (tomado de Tabla 7.7 y Ec.7.4). Las dimensiones de la cinta transportadora son 1,2 m de ancho y 5,9 m de largo según Ecuación 7.3.

### 7.3.7 Sistema de recuperación de etanol

La corriente *ETANOL-COL* entra a la torre de destilación con etanol al 46,9% en peso y sale *ETANOL-I* al 94,8%, lo cual significa que solo se requieren 115,72 kg de alcohol fresco y se recuperan de la torre 1199,184 kg de etanol lo que corresponde a una recuperación del 91,24% con una torre a presión atmosférica de 43 etapas, diámetro de 0,51 m, una relación de reflujo de 4 y entrada en el plato 38.

En el Anexo 6, se presentan los resultados del Software Aspen para cada una de las unidades de operación de la planta de producción de pectinas.

### 7.3.8 Balance de energía.

En la Tabla 7.11, se presentan los requerimientos energéticos y en la Tabla 7.12 el balance de energía para aquellos equipos donde se llevan a cabo procesos de transferencia de calor y el costo de los equipos a precios actuales en Colombia, que serán usados para el cálculo de los costos de producción en el análisis económico. En la tabla 7.13 se establecen los costos directos e indirectos y otros que afectan la inversión inicial (Peters, 1991).

**Tabla 7.7.** Requerimientos energéticos por lotes

Equipos	Consumo (kW.h <sup>-1</sup> )
Reactor	74,97
Filtro, prensado y separado	12
TK-01-TK-04	32,1
Secador	0,55
Molino	4,476
Clarificador	9,25
Evaporador	30,59
Bombas	48
Agitadores	23
Total (kW.h <sup>-1</sup> )	234.93

**Tabla 7.12 Consumo y costo de servicios auxiliares por un lote y costos de equipos**

Equipos	Gcal/h	US/h	Costo de equipos
Evaporador	0,6915		60,000.000
Enfriador	0,0707	0,0628	20,000.000
Flash	0,1032		20,000.000
Filtro	-2,475X10 <sup>-5</sup>		40,000.000
Prensa	-2,475 X10 <sup>-5</sup>		40,000.000
Separado	-2,628X10 <sup>-5</sup>		20,000.000
Reactor con agitador tipo ancla y motor de 3 HP	0,37804	3,0072	20,000.000
Torre destilación			120,000.000
Condensador	-1,4748	1,3090	
Reboiler	1,5462	12,300	
Servicio (Cold Water)		1,3718	
Servicio (Vapor)		15,307	
Secador	0,04	0,04	
Bomba de lóbulos de 3 HP y 600 rpm (3)			60,000.000
Tanque 1 y 2 de enfriamiento con agitador tipo ancla y motor de 3 HP con motor reductor	1,82	3,81	40,000.000
Tanque 3 (enfriamiento)	0,24	1,02	18,000.000
Tanque 4	0,24	1,02	9,000.000
Caldera de 40 HP (1380 lb/h)			75,000.000
Clarificador autolimpiable			30,000.000
Laboratorio (dotación)			90,000.000
Costo de equipos			662,000.000

**7.3.9. Evaluación económica****Tabla 7.13.** Costos directos, indirectos y otros costos (Peters, 1991)

Factores	% de costos de equipos	Valor en pesos (\$)
Instrumentación	10	66.200.000
Válvulas	20	132.400.000
Obras civiles	20	132.400.000
Montajes	10	66.200.000
Ingeniería y calculo	10	66.200.000
Imprevistos	20	132.400.000
Equipos no enlistados	10	66.200.000
Capital fijo directo CFD		662.000.000

En la tabla 7.14 se presentan los costos de producción por mes y en la Tabla 7.15 los costos de administración por mes

**Tabla 7.14.** Costos de producción por mes

		Cantidad	Costo (\$)
Servicios industriales <sup>1</sup>	Energía eléctrica	32.891 kw*405	13.320.855
	Agua	1.400 m <sup>3</sup> *653	914.200
Subtotal			<b>14.235.055</b>
Nómina operativa <sup>2</sup>	Jefe de producción	1	5.200.000
	Jefe de calidad	1	3.356.000
	Supervisor	2	4.475.149
	Operarios	12	25.772.067
Subtotal			<b>38.803.216</b>
Insumos <sup>3</sup>	Ácido clorhídrico	280	12.040.000
	Etanol al 96%	20.300 L	20.300.000
	Cáscara de naranja seca	39.220 kg	0.0
Subtotal			<b>32.340.000</b>
Total			<b>85.378.271</b>

<sup>1</sup>CREG 2015. <sup>2</sup>. Decreto 033 de 2011<sup>3</sup> Costos casa comercial

**Tabla 7.15.** Gastos de administración por mes

	Requerimiento	Cantidad	Gasto (pesos)
Nomina administrativa e indirecta	Gerente	1	5.303.820
	Secretaria	1	1.324.000
	Contador	1	2.120.300
	Jefe comercial	1	3.356.362
	Mantenimiento	1	1.125.203
	Aseador	1	1.125.203
	Vigilantes	3	4.500.000
Subtotal			18,854,888
Comercialización	Mercadeo		2.500.000
	Publicidad		3.200.000
Subtotal			5.700.000
Total			<b>24.554.888</b>



En la Tabla 7.16 se presentan los ingresos y egresos para la producción de pectina, siendo los ingresos un 17,8% más alto que los egresos

**Tabla 7.16** Relación entre ingresos y egresos por mes

Producto	cantidad	\$/kg	Ingreso en pesos
Pectina alta esterificación	2768 kg	46.850	<b>129.680.000</b>
Egresos			<b>109.933.159</b>

## 7.4 CONCLUSIONES

El estudio reológico permitió establecer con mayor exactitud las necesidades energéticas para calentamiento y enfriamiento del hidrolizado, logrando un mejor ajustes de los costos estimados y estableciendo una ganancia aproximada del 18%.

El uso de tanques para enfriar el hidrolizado y establecer un proceso semi-continuo permite la implementación de una torre de destilación que recupera el 91,24% del alcohol utilizado con una concentración del 94,8%, útil para ser usado nuevamente en la etapa de precipitación de la pectina

El simulador Aspen permitió incorporar a la base de datos, componentes no convencionales con los cuales fue posible incorporar la reacción de hidrólisis y realizar la simulación estableciendo todos los flujos másicos y los balances hasta la producción de pectina

## 7.5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Carlson, E.C.** Don't gamble with physical properties. Chem.Eng. Prog., 35–46. 1996.
- Casas, D.O.; Villa, A.L.; Bustamante, F. y González, L.M** Process development and simulation of pectin extraction from orange peels Daniel Environmental food and bioproducts processing. 96: 86–98. 2015
- Ceron, I. y Cardona, C.** Evaluación del proceso integral para la obtención de aceite esencial y pectina a partir de cáscara de naranja. Ingeniería y Ciencia. 7(13): 65- 86. 2011
- Chhabra, R.P. y Richardson, J.F.** Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications, 2nd ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier), Oxford. 2008.
- Couper, J.R.; Penney, W.; Fair, J. y Walas, S.** Chemical Process Equipment: Selection and Design, 2nd revised ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier), Oxford. 2010
- Darby, R.** Chemical Engineering Fluid Dynamics, 2nd ed. Marcel Dekker, New York. 2001.
- Durán, R.; Flórez, M.T. y Villa, A.** Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de naranja usando metodología de superficie de respuesta. Memorias XXVI Congreso Colombiano de Ingeniería Química. ISSN 1692-925x. Septiembre 21-23 de 2011a. Barrancabermeja, Colombia
- Engineers, U.S.A.C.** Design: Plate and Frame Filter Press-Unified Facilities Criteria. UFC, Washington, DC. 2003.

- Faure Equipments S.A.** Faure Equipments – Filtrer Presses and Pumps [WWW Document]. Cotre Range Pumps. <http://www.faureequip.com/FILTRES PRESSE/HTML GB/pompes cotre.htm>. 2003
- Graham, R.P., Sheperd, A.D.** Pilot plant production of low-methoxyl pectin from citrus peel. *Agric. Food Chem.* 904: 898–904. 1951.
- Green, D. y Perry, R.** *Perry's Chemical Engineer Handbook*, 8th ed. McGraw Hill, New Jersey. 2008.
- Hull, W.; Lindsay, C.W. and Baier, W.** Chemicals from oranges –staff-industry collaborative report. *Ind. Eng. Chem.*, 25. 1953.
- Joback, K; and Reid, R.** *Chemical Engineering Comm.* 57, 233-243. 1987.
- Kakac, S. y Liu, H.** *Heat Exchangers: Selection, Rating and Thermal Design*, 2nd ed. CRC Press, Miami. 2002.
- Kern, D.** *Process Heat Transfer*. McGraw Hill, London. 1983.
- Marrero, J. y Gani, R.** Group Contribution Based Estimation of Pure Component Properties. *Fluid Phase Equilibria.* 183-184. 2001.
- McCabe, W.; Smith, J. y Harriot, P.** *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th ed. McGraw Hill, New York. 1993.
- Moreno, A. M.J; Belén, D. R; García, D. y Mendoza, L.** Evaluation of total carotenoids content in some Venezuelan orange peel varieties. *Revista de la Facultad de Agronomía.* 23(3): 298-305. 2006.
- Paul, E.; Atiemo-Obeng, V. y Kresta, S.** *Handbook of Industrial Mixing: Science and Practice*. John Willey & Sons, Inc., New Jersey. 2004.
- Peters, M.** *Plant design and Economics for chemical engineers.* 4 ed. Colorado: Editorial Advisory Board. 1991.
- Reynoso, J.M.; Beltrán, R. y Monesterolo, M.** Aplicación de métodos de contribución de grupos para estimación de propiedades de biomoléculas de importancia en la industria alimentaria. Proyecto de grado. Argentina. Universidad Tecnológica Nacional. 2010.
- Servicio nacional el emprendedor.** Guías empresariales. <http://www.contactopyme.gob.mx/guiasempresariales/guias.asp?s=1>. Revisado, febrero 2016
- Shammas, N. y Wang, L.** Pressure filtration. In: Wang, L., Shammas, N., Hung, Y.-T. (Eds.), *Biosolids Treatment Processes*. Humana Press, New Jersey, pp 820. 2007.
- Walas, S.,** *Chemical Process Equipment: Selection and Design*, 1st ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier), Newton, MA. 1990.

## ANEXO 1. PARÁMETROS FÍSICOQUÍMICOS DE SUELOS Y EVALUACIÓN DE LA CALIDAD DEL FRUTO DE LOS DIFERENTES CULTIVARES

**Tabla A7.1** Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes. Parte baja de la colina, suelo Los Deseos

Identificación.	pH	C.E. dSm <sup>-1</sup>	M.O ppm	P cmol.kg <sup>-1</sup>	Na cmol.kg <sup>-1</sup>	K cmol.kg <sup>-1</sup>	Mg cmol.kg <sup>-1</sup>	Ca cmol.kg <sup>-1</sup>	Al int. cmol/kg <sup>-1</sup>	Sat	Psi %	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	B ppm	Mn ppm
										Al %						
P12H1	4,94	0,40	0,48	8,4	0,61	0,05	0,27	2,69	1,4	27,9	12,1	44,3	3,0	3,20	0,01	22,0
P12H2	4,94	0,37	0,48	7,4	0,61	0,06	0,17	2,09	1,6	35,4	13,4	31,16	3,1	2,7	0,01	23,4
P5H1	5,04	0,61	0,48	12,8	0,60	0,08	0,75	7,87	1,5	13,9	5,57	80,37	2,9	4,55	0,01	9,2
P5H2	4,94	0,42	0,30	8,9	0,66	0,09	0,31	2,58	1,8	33,1	12,1	141,3	3,2	4,17	0,01	10,9
P5H3	4,95	0,28	0,50	8,7	0,83	0,05	0,15	1,03	1,6	43,7	22,6	134,7	3,3	2,70	0,01	3,2
P4H1	5,05	0,47	0,44	8,2	0,71	0,05	0,32	2,14	1,7	34,5	14,5	158,0	2,6	3,21	0,00	9,6
P4H2	5,25	0,33	0,34	5,9	0,59	0,05	0,12	1,93	1,6	37,3	13,8	73,17	3,4	2,59	0,00	21,7
P16H2	5,22	0,23	0,50	8,2	3,95	0,08	0,28	3,17	1,3	14,8	45,0	19,8	2,8	4,43	0,01	33,5
P9H1	5,08	1,49	0,30	8,4	0,99	0,08	0,36	2,43	1,6	29,3	18,1	5,41	2,7	3,67	0,00	12,3
P9H2	4,70	0,33	0,37	7,9	0,66	0,06	0,18	5,83	1,6	19,2	7,9	12,2	2,2	2,17	0,00	33,5
P8H1	5,23	0,42	0,49	10,2	0,57	0,09	0,55	4,63	1,6	21,5	7,6	30,7	3	3,68	0,00	22,6
P8H2	5,00	0,42	0,44	8,7	0,72	0,08	0,28	3,34	2,2	33,2	10,8	34,8	2,7	2,75	0,00	38,1
P1H1	5,20	0,37	0,59	9,2	0,62	0,09	0,76	2,88	2,8	39,1	8,7	59,4	2,8	4,30	0,10	36,0
P1H2	5,40	0,37	0,54	9,2	2,78	0,08	0,79	5,84	1,7	15,2	24,8	51,9	2,8	3,41	0,00	26,0
P1H3	5,54	0,28	0,47	5,6	0,59	0,09	0,83	5,94	1,8	19,4	6,4	42,2	3,1	4,11	0,00	19,7

psi: porcentaje de sodio intercambiable; M.O. materia orgánica; C.E: conductividad eléctrica. PxHx=punto x, horizonte x

**Tabla A1.2** Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes. Parte alta de la colina, suelo Los Deseos

Identificaci	pH	C.E. dS.m <sup>-1</sup>	M.O %	P ppm	Na cmol.kg <sup>-1</sup>	K cmol.kg <sup>-1</sup>	Mg cmol.kg <sup>-1</sup>	Ca cmol.kg <sup>-1</sup>	Al int cmol.kg <sup>-1</sup>	Sat Al %	psi %	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	B ppm	Mn ppm
P14H2	5,1	0,28	0,29	4,34	3,55	0,05	0,20	1,20	1,50	23,1	54,7	12,7	2,95	3,17	0,00	24,9
P6H1	6,98	26,1	0,50	163,3	18,56	2,64	1,51	15,38	1,10	2,8	47,4	25,14	3,8	8,25	0,03	19,2
P6H2	5,68	18,7	0,43	33,69	16,45	0,61	1,73	34,73	1,20	2,2	30,1	51,06	3,6	8,88	0,02	16,8
P6H3	4,14	2,14	0,29	9,95	0,74	0,08	0,94	7,08	2,00	18,5	6,8	45,46	3,5	4,54	0,01	4,0
P6H4	5,12	1,63	0,269	8,42	0,98	0,11	0,61	8,06	1,40	12,5	8,7	40,81	3,3	6,39	0,00	10,7
P3H1	5,2	2,8	0,32	4,08	3,16	0,10	1,97	20,98	1,20	4,4	11,5	22,84	3,7	4,16	0,00	16,3
P3H2	5,57	0,7	0,56	6,38	0,98	0,15	1,35	13,29	1,10	6,5	5,78	31,89	3,6	5,07	0,01	27,9
P3H3	5,5	0,28	0,54	7,91	1,70	0,11	1,29	7,10	1,20	10,5	14,9	46,81	3,8	6,78	0,00	20,3
P15H1	4,88	0,47	0,37	25,01	0,65	0,10	0,31	17,19	1,30	6,7	3,3	17,5	2,7	5,50	0,01	16,8
P15H2	6,25	0,23	0,41	8,17	0,56	0,09	0,29	3,40	1,80	29,3	9,1	17,5	3,0	5,30	0,00	7,0
P15H3	5,46	0,28	0,29	7,91	0,72	0,09	0,26	5,17	1,60	20,4	9,2	17,5	2,7	4,70	0,01	43,7
P7H1	4,9	0,56	0,34	23,00	0,56	0,12	0,35	14,18	1,00	6,2	3,5	16,7	2,7	5,40	0,01	21,0

P7H2	5,78	0,28	0,44	7,98	0,66	0,09	0,26	4,42	1,20	18,1	9,9	16,9	2,6	5,20	0,01	14,9
P7H3	5,16	0,28	0,31	7,12	0,61	0,09	0,22	5,68	1,00	13,2	8,1	16,7	2,6	4,55	0,0	12,5
P7H4	5,0	0,21	0,21	6,92	0,58	0,08	0,2	3,75	1,10	19,3	10,2	N.C	N.C	N.C	0,0	11,4
prom	5,35	0,18	0,34	12,3	0,62	0,09	0,27	7,68	1,29	16,2	7,6	14,7	2,3	4,38	0,01	17,2
d.s.	0,5	0,1	0,08	8,03	0,06	0	0,1	5,59	0,3	8,2	3,0	0,4	0,1	0,4	0,04	4,5

psi: porcentaje de sodio intercambiable; M.O. materia orgánica; C.E: conductividad eléctrica. PxHx= punto x, horizonte x

**Tabla A1.3** *Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes del suelo Nueva Esperanza*

Identificación	pH	C.E. dS.m <sup>-1</sup>	M.O %	P ppm	Na cmol.kg <sup>-1</sup>	K cmol.kg <sup>-1</sup>	Mg cmol.kg <sup>-1</sup>	Ca cmol.kg <sup>-1</sup>	Al int. cmol.kg <sup>-1</sup>	S.Al %	Psi %	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Mn ppm	B ppm
P1H1	4,9	0,13	0,69	29,61	0,62	0,09	1,11	2,69	1,19	20,9	10,9	49,27	1,6	13,03	34,5	0,25
P1H2	5,5	0,03	0,49	27,56	0,60	0,10	0,33	2,15	1,22	27,7	13,6	40,58	1,07	7,22	18,9	0,25
P1H3	5,6	0,02	0,69	35,48	0,69	0,14	0,55	2,49	0	0	17,8	22,08	1,53	4,22	40,4	0,25
P3H1	5,6	0,08	0,66	352,21	0,63	0,10	0,38	2,88	0	0	15,7	42,47	1,87	42,38	82,7	0,24
P3H2	5,7	0,02	0,72	123,79	0,70	0,07	0,31	1,87	0	0	23,7	43,98	1,53	5,59	37,1	0,25
P3H3	5,6	0,02	0,62	116,13	0,60	0,08	0,34	2,03	0	0	19,7	34,35	1,33	3,46	24,2	0,25
P4H1	5,5	0,21	0,59	30,12	0,58	0,11	0,59	2,75	1,2	22,9	11,1	44,92	1,67	13,11	142	0,26
P4H2	5,5	0,03	0,54	105,92	0,61	0,09	0,75	2,52	0	0	15,3	48,13	2,13	7,81	107	0,24
P4H3	6,0	0,02	0,58	34,46	0,42	0,07	0,35	1,50	0	0	17,9	30,58	1,8	6,09	75,3	0,26
P4H4	5,1	0,11	0,46	21,95	0,70	0,15	1,76	4,78	1,53	17,1	7,8	30,77	1,93	5,26	40,7	0,24
P8H1	5,4	0,13	0,59	21,69	0,79	0,09	1,05	2,63	1,13	19,8	13,9	41,72	2,0	12,94	225	0,24
P8H2	6,0	0,02	0,60	23,99	0,53	0,08	0,64	1,54	0	0	19,0	51,34	1,33	3,88	29	0,28
P8H3	5,9	0,02	0,44	109,75	0,44	0,08	0,63	1,52	0	0	16,5	62,29	1,27	4,72	23,6	0,25
P8H4	5,2	0,1	0,71	17,36	0,56	0,19	2,41	6,54	1,41	12,7	5,04	36,05	2,13	3,21	117	0,25
P11H1	5,2	0,08	0,72	18,12	0,67	0,09	0,67	2,00	1,26	26,9	14,3	38,51	1,73	7,01	105	0,26
P11H2	5,8	0,02	0,52	18,38	0,31	0,07	0,34	1,42	0	0	14,5	44,92	1,67	3,80	85,3	0,25
P11H3	5,1	0,07	0,55	17,10	0,33	0,14	1,50	2,92	1,47	23,1	5,2	43,41	2,2	4,13	33,9	0,25
P12H1	4,9	0,16	0,62	27,31	0,32	0,09	0,34	1,80	1,48	36,7	7,9	57,01	2,07	9,73	163	0,26
P12H2	5,4	0,03	1,10	28,59	0,30	0,07	0,23	1,49	1,31	38,5	8,8	56,25	1,67	5,89	27,7	0,25
P12H3	6,0	0,02	0,63	26,80	0,29	0,06	0,14	1,26	0	0	16,7	45,87	1,2	4,72	36,8	0,26
P12H4	5,1	0,07	0,65	18,89	0,36	0,18	2,43	7,15	1,6	13,6	3,1	31,52	2,07	3,22	21,9	0,25
P13H1	4,6	0,13	0,53	22,20	0,32	0,08	0,28	1,21	1,9	50,1	8,5	75,32	1,67	10,56	159	0,26
P13H2	5,6	0,08	0,72	20,93	0,31	0,06	0,30	1,10	0	0	17,5	25,11	1,53	4,84	25,2	0,26
P13H3	5,0	0,02	0,86	18,12	0,33	0,14	1,71	2,13	1,37	24,1	5,8	44,17	1,87	3,17	72,1	0,25
P16H1	5,2	0,03	0,79	18,63	0,31	0,08	0,44	1,49	1,6	40,8	7,9	28,5	1,87	7,98	158	0,25
P16H2	5,6	0,03	0,66	18,89	0,31	0,08	0,35	1,70	0	0	12,7	46,43	1,33	3,47	40,9	0,26
P16H3	4,8	0,05	0,48	17,61	0,36	0,13	1,60	3,79	2,0	25,3	4,5	40,96	1,73	3,30	79,0	0,24

**Tabla A1.4** *Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes del suelo La Estancia*

Identificación	pH	C.E. dSm <sup>-1</sup>	M.O. %	Fósforo ppm	Na cmol.kg <sup>-1</sup>	K cmol.kg <sup>-1</sup>	Mg cmol.kg <sup>-1</sup>	Ca cmol.kg <sup>-1</sup>	Al cmol.kg <sup>-1</sup>	Psi %	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Mn ppm	B ppm
P1H1	6,95	0,78	0,11	278,12	0,40	0,63	1,76	13,32	0	2,5	38,3	2,4	8,8	154,2	0,27
P1H2	7,77	0,59	0,63	293,43	3,93	0,61	1,84	15,11	0	18,2	28,5	2,5	3,1	185,5	0,25
P1H3	7,61	0,68	0,06	145,44	8,93	0,33	2,03	12,91	0	16,2	30,2	3,6	8,2	109,7	0,25
P1H4	6,77	0,62	0,57	66,34	1,01	0,20	2,33	13,85	0	5,8	24,3	4,3	4,1	34,3	0,26
P1H5	7,69	0,33	0,02	77,82	2,36	0,11	1,94	12,28	0	14,1	48,9	3,9	2,3	25,4	0,25
P1H6	7,54	0,18	0,02	59,96	0,67	0,11	1,71	10,75	0	5,1	55,5	3,8	2,3	26,1	0,25
P1H7	7,51	0,24	0,02	53,58	0,74	0,11	2,37	13,02	0	4,5	60,4	4,4	2,3	22,37	0,26
P2H1	7,05	0,28	0,33	308,74	0,72	0,30	1,06	14,03	0	4,4	33,8	6,2	2,7	192,4	0,25
P2H2	6,94	0,41	0,10	177,33	0,71	0,41	1,61	11,49	0	5,0	40,9	2,7	2,4	197,2	0,27
P2H3	7,17	0,44	0,32	262,81	0,80	0,22	2,27	11,49	0	5,41	35,1	2,9	11,8	116,1	0,26
P2H4	7,36	0,49	0,18	122,48	0,74	0,12	2,33	11,12	0	5,17	34,9	3,2	2,3	24,59	0,24
P2H5	7,71	0,36	0,02	107,17	0,75	0,11	4,89	9,85	0	4,8	46,6	3,1	2,3	24,06	0,24
P3H1	7,16	0,36	0,38	410,80	0,49	0,27	1,93	15,75	0	2,65	26,6	2,2	3,5	410,8	0,26
P3H2	6,98	0,33	0,36	220,71	0,62	0,28	2,11	19,26	0	2,78	39,6	2,4	28,8	360,4	0,26
P3H3	6,53	0,15	0,03	278,12	0,58	0,19	1,74	10,23	0	4,55	202,4	4,4	2,5	117,7	0,26
P3H4	6,96	0,11	0,15	136,51	0,94	0,16	2,53	11,23	0	6,3	38,1	5,3	3,1	30,4	0,25
P3H5	6,71	0,10	0,08	132,68	0,86	0,13	2,34	8,84	0	7,06	52,5	2,7	2,8	23,7	0,25
P4H1	7,29	0,26	0,61	160,75	0,56	0,20	6,28	17,06	0	2,32	46,1	4,4	7,6	151,6	0,26
P4H2	7,35	0,29	0,25	140,34	0,72	0,15	8,67	20,26	0	2,42	53,9	5,3	4,7	114	0,25
P4H3	7,05	0,47	0,02	163,30	1,65	0,14	9,71	14,93	0	6,24	42,8	4,9	4,4	30,8	0,25
P4H4	6,46	0,29	0,01	131,41	1,36	0,12	6,93	10,56	0	7,16	29,6	4,3	2,1	37,3	0,25
P5H1	7,08	0,33	0,01	177,33	0,65	0,45	1,93	15,23	0	3,55	15,5	1,2	14,0	519,4	0,25
P5H2	6,57	0,29	0,37	247,50	0,67	0,20	1,53	10,75	0	5,09	14,7	2,1	7,9	163,8	0,25
P5H3	5,98	0,11	0,25	123,75	0,67	0,19	3,81	14,07	0	3,57	18,1	3,5	3,7	40,2	0,24
P5H4	6,1	0,07	0,41	244,95	1,38	0,13	2,57	11,05	0	9,1	41,3	3,3	2,4	27,8	0,25
P6H1	6,82	0,65	1,08	135,23	0,68	0,29	2,29	16,35	0	4,5	13,4	2,5	10,4	386,9	0,25
P6H2	6,46	0,36	0,30	140,34	0,58	0,27	2,66	15,04	0	3,12	20,6	2,8	6,8	178,6	0,26
P6H3	6,13	0,08	0,14	139,06	0,77	0,15	4,39	12,46	0	4,33	30,6	4,6	3,0	31,4	0,24
P6H4	6,08	0,03	0,16	132,68	0,71	0,12	2,31	9,21	0	5,7	44,7	2,5	1,9	18,8	0,25
P7H1	6,51	0,54	0,71	151,82	1,34	0,24	2,50	13,62	0	7,6	62,1	4,2	17,7	508,8	0,24
P7H2	6,2	0,20	0,24	167,13	0,87	0,16	2,57	11,16	0	5,89	42,5	5,1	4,7	137,8	0,25
P7H3	6,06	0,10	0,52	224,54	0,85	0,13	5,53	12,2	0	4,54	43,2	4,5	6,7	235,0	0,24
P7H4	6,08	0,16	0,20	237,30	5,14	0,17	4,68	11,83	0	23,5	40,6	3,4	3,7	37,8	0,24
P8H1	6,56	0,36	0,40	257,71	0,79	0,17	8,64	19,22	0	2,74	36,0	3,7	4,3	273,5	0,25
P8H2	6,35	0,13	0,80	168,40	1,66	0,14	6,68	20,82	0	5,66	38,3	7,3	3,2	79,5	0,25
P8H3	6,76	0,15	0,20	224,54	0,37	0,12	9,64	17,47	0	1,34	52,1	5,7	5,7	68,9	0,22

**Tabla A1.5** Parámetros fisicoquímicos a diferentes horizontes del suelo La Mina

Identificación	pH	C.E. dS.m <sup>-1</sup>	Psi %	M.O. %	Na cmol.kg <sup>-1</sup>	K cmol.kg <sup>-1</sup>	Mg cmol.kg <sup>-1</sup>	Ca cmol.kg <sup>-1</sup>	Al int. cmol.kg <sup>-1</sup>	Fe ppm	Cu ppm	Zn ppm	Mn ppm	B Ppm	P ppm
P1H1	6,86	0,47	2,3	0,99	0,36	0,24	0,85	14,03	0	72,86	3,27	7,31	308,	0,22	55,49
P2H1	6,85	0,65	1,7	1,12	0,39	0,26	1,87	20,3	0	82,11	3,13	8,22	413,	0,22	54,85
P2H2	7,61	0,26	5,7	0,70	0,95	0,10	0,82	14,82	0	117,0	3,86	5,30	195,	0,21	60,60
P3H1	8,62	0,49	2,1	0,83	0,66	0,30	0,75	30,04	0	22,20	1,13	3,55	77,3	0,25	160,74
P3H2	8,8	0,32	2,2	0,62	0,60	0,22	0,54	25,56	0	25,70	2,20	4,22	88,0	0,21	68,9
P3H3	8,56	0,13	5,2	0,67	0,64	0,14	0,78	10,60	0	21,14	4,99	2,80	267,	0,21	61,24
P4H1	6,51	0,48	2,5	0,99	0,40	0,20	1,26	14,37	0	114,2	4,93	10,9	274,	0,22	141,61
P4H2	7,00	0,2	2,2	0,58	0,41	0,17	1,53	16,72	0	78,52	6,40	7,72	166,	0,21	76,54
P5H1	7,03	0,34	3,4	0,56	0,98	0,13	1,25	26,31	0	75,13	3,13	13,0	318,	0,22	28,70
P6H1	7,03	0,39	2,1	1,01	0,63	0,26	0,84	27,52	0	76,64	3,13	10,6	355,	0,22	75,27
P6H2	7,11	0,29	2,1	0,66	0,57	0,17	0,78	24,82	0	49,27	2,40	9,81	252,	0,21	71,44
P7H1	6,89	0,74	2,4	1,14	0,54	0,23	0,85	20,53	0	50,97	2,53	7,64	432,	0,22	37,32
P7H2	8,03	0,31	4,4	0,65	0,94	0,10	0,73	19,74	0	83,43	3,13	5,85	248,	0,21	31,58
P8H1	7,38	0,68	2,6	1,02	0,75	0,24	0,91	26,87	0	38,13	1,80	8,64	421,	0,23	38,59
P8H2	7,95	0,46	3,2	0,79	0,79	0,13	0,90	22,95	0	72,48	3,20	6,18	278,	0,22	31,58

**Tabla A1.6** Evaluación de la calidad de la naranja de la finca Los Deseos por punto de muestreo

Identificación	Peso (g)	Diámetro (mm)	Cáscara, g	Jugo (%)	°Brix	pH	Acidez
MP1	164,84±42,2 <sup>abc</sup>	69,1±5,6 <sup>abcd</sup>	74,3±18,1 <sup>abc</sup>	48,2±7,6 <sup>abcde</sup>	10,7±0,25 <sup>abc</sup>	3,7±0,1 <sup>ab</sup>	NC
MP2	189,25±50,7 <sup>abc</sup>	71,0±8,5 <sup>abcde</sup>	118,1±4,5 <sup>cd</sup>	49,6±8,7 <sup>ab</sup>	11,5±2,1 <sup>abc</sup>	3,4±0,1 <sup>ab</sup>	NC
MP3	208,64±52,0 <sup>abc</sup>	74,6±5,7 <sup>cd</sup>	96,6±17,6 <sup>c</sup>	49,4±5,4 <sup>bode</sup>	11,1±2,2 <sup>bc</sup>	3,9±0,3 <sup>b</sup>	0,58±0,1
MP4	164,50±24,9 <sup>abc</sup>	67,8±3,1 <sup>abc</sup>	84,1±6,5 <sup>abc</sup>	46,4±3,2 <sup>abc</sup>	10,4±1,3 <sup>abc</sup>	3,6±0,5 <sup>ab</sup>	NC
MP5	190,07±55,6 <sup>ab</sup>	71,6±6,4 <sup>cd</sup>	84,4±14,4 <sup>bc</sup>	49,3±4,1 <sup>bode</sup>	11,1±0,7 <sup>bc</sup>	3,7±0,4 <sup>ab</sup>	0,81±0,3
MP6	178,98±58,2 <sup>ab</sup>	69,8±8,3 <sup>bcd</sup>	92,8±22,0 <sup>abcd</sup>	48,9±4,2 <sup>abcd</sup>	11±0,8 <sup>abc</sup>	3,6±0,5 <sup>ab</sup>	2,33±0,1
MP7	176,15±85,7 <sup>abc</sup>	68,9±11,4 <sup>abcd</sup>	99,4±20,0 <sup>abcd</sup>	45,7±4,9 <sup>ab</sup>	10,1±1,4 <sup>abc</sup>	3,6±0,3 <sup>ab</sup>	NC
MP8	152,68±25,7 <sup>abc</sup>	66,6±3,6 <sup>ab</sup>	63,5±6,1 <sup>ab</sup>	54,1±5,2 <sup>ab</sup>	10,9±1,4 <sup>abc</sup>	3,8±0,3 <sup>ab</sup>	0,54±0,1
MP9	129,41±34,6 <sup>ab</sup>	63,6±5,9 <sup>a</sup>	60,6±7,8 <sup>a</sup>	51,7±8,5 <sup>a</sup>	11,3±1,2 <sup>c</sup>	3,7±0,3 <sup>a</sup>	0,63±0,2
MP10	191,80±65,9 <sup>c</sup>	71,3±9,2 <sup>bcd</sup>	103,3±30,9 <sup>cd</sup>	51,1±6,7 <sup>bode</sup>	10,6±1,2 <sup>abc</sup>	3,7±0,3 <sup>ab</sup>	0,58±0,1
MP12	136,00±48,2 <sup>a</sup>	64,1±7,8 <sup>a</sup>	85,2±24,4 <sup>bc</sup>	52,7±6,3 <sup>a</sup>	11±1,3 <sup>abc</sup>	3,6±0,4 <sup>a</sup>	0,64±0,2
MP14	237,23±57,3 <sup>c</sup>	79,2±7,3 <sup>cd</sup>	112,8±27,6 <sup>e</sup>	49,1±5,3 <sup>e</sup>	10,4±0,4 <sup>ab</sup>	4,8±0,7 <sup>ab</sup>	0,50±0,3
MP15	202,00±43,0 <sup>abc</sup>	72,4±5,3 <sup>cd</sup>	87,09±9,7 <sup>bc</sup>	48,9±5,6 <sup>de</sup>	10,0±0,5 <sup>a</sup>	3,7±0,4 <sup>ab</sup>	0,75±0,4
MP16	194,76±70,7 <sup>abc</sup>	72,4±9,3 <sup>cd</sup>	101,6±27,5 <sup>cd</sup>	49,4±6,6 <sup>cde</sup>	10,8±1,8 <sup>abc</sup>	3,7±0,5 <sup>ab</sup>	0,63±0,2
Promedio	179,17±28,7	70,2±4,1	73,7±12,5 <sup>cd</sup>	49,6±2,34	10,8±0,4	3,8±0,3	0,79±0,6

NC: no calculado. Valores con superíndices con igual letra no fueron significativamente diferentes. MPx=muestra punto

**Tabla A1.7** Evaluación de la calidad del mango Vallenato Finca La Estancia – vereda Guacoche por punto de muestreo

Identificación	Peso, g	Diámetro, mm	Pulpa, g	Cáscara, g	Semilla, g	Pulpa, %	°Brix	pH	Acidez, %	Azúcar/ácido	Pulpa/semilla
MP1	328,3±71,6	7,1±0,7	201,8±49,9	64,2±9,9	32,1±7,6	61,3±3,9	11,5±1,6	3,7±0,1	0,84±0,15	13,7	1,9
MP2	257,9±53,1	6,4±0,6	170,3±35,6	50,2±11,0	25,1±3,9	66,1±3,6	11,2±1,1	3,7±0,1	0,88±0,16	12,7	2,6
MP3	280,3±40,3	6,7±0,6	180,3±32,2	59,2±8,6	24,9±5,7	65,2±12,9	10,6±2,9	3,7±0,1	0,96±0,2	11,0	2,6
MP4	305,9±37,3	6,9±0,5	187,0±19,5	67,1±8,7	31,5±8,1	61,4±3,1	10,4±1,4	3,8±0,1	0,95±0,15	10,9	1,9
MP5	318,8±136,4	6,8±1,3	188,8±81,8	68,2±25,9	24,8±10,8	59,0±2,8	11,4±1,0	4,0±0,3	0,85±0,22	13,4	2,4
MP6	301,0±68,9	6,7±0,8	186,6±49,2	66,5±14,8	25,6±5,3	61,7±3,9	10,8±1,5	3,7±0,1	1,18±0,22	9,15	2,4
MP7	181,9±89,3	6,8±0,8	106,1±51,8	44,7±18,7	20,1±11,0	58,5±4,7	10,7±1,1	3,8±0,2	0,89±0,3	12,0	2,9
Promedio	283,0±99,6	6,6±1,1	173,7±61,2	60,0±18,9	26,0±9,3	61,5±6,4	11,0±1,6	3,8±0,2	0,89±0,21	12,3	2,4

**Tabla A.7.8** Evaluación de la calidad del mango Vallenato corregimiento La Mina por punto de muestreo

Identificación	Peso, g	Diámetro, mm	Pulpa, g	Cáscara, g	Semilla, g	Pulpa, %	°Brix	pH	acidez	Pulpa / semilla	°Brix / ácido
MP1	288,4±72	6,5±1,1	164,2±51,1	59,7±15,7	31,4±10,6	56,3±7,0	13,2±1,8	3,8	0,67±0,3	1,81	19,7
MP2	291,1±68,	6,3±0,9	165,0±52,1	59,9±14,5	31,6±9,9	57,6±6,4	13,6±1,4	3,7±	0,64±0,2	1,82	21,2
MP3	299,8±42,	6,6±0,7	172,6±38,5	63,6±6,9	36,9±7,0	57,0±5,7	12,9±1,8	3,7±	0,53±0,3	1,54	24,3
MP4	296,0±41,	6,4±0,8	172,7±36,9	63,4±7,0	37,5±6,7	57,1±5,8	13,1±1,6	3,6±	0,51±0,3	1,52	25,7
MP5	279,6±36,	6,3±0,5	176,4±33,1	56,1±9,7	29,8±4,4	62,9±7,4	13,0±1,3	3,5±	0,67±0,1	2,11	19,4
MP6	277,2±37,	6,2±0,4	176,9±34,5	56,4±9,8	29,7±4,3	66,4±6,5	13,1±1,4	3,6±	0,61±0,3	2,23	21,4
MP7	315,9±63,	6,8±0,8	189,7±51,6	60,7±11,2	34,5±9,1	59,5±6,7	14,3±1,8	3,7±	0,55±0,4	1,72	26,0
MP8	314,8±61,	6,7±0,7	189,4±46,9	60,4±10,7	33,6±8,7	58,7±4,5	14,8±1,8	3,7±	0,59±0,2	1,74	25,0
Prom	295,5±55,	6,6±0,8	175,4±44,0	59,9±11,4	33,1±8,4	59,0±7,1	13,2±1,7	3,7±	0,6±0,3	1,78	22,0

## ANEXO2. ANÁLISIS DE PESTICIDAS

### *Suelo lote Nueva Esperanza*

 Universidad de Antioquia 1803	<b>LABORATORIO CENTRO DE INVESTIGACIONES AMBIENTALES Y DE INGENIERÍA</b>  <b>ÁREA ANÁLISIS INSTRUMENTAL</b>  <b>INFORME DE RESULTADOS</b>  <b>LAB-CIA- 10-069</b>	 <b>IDEAM</b> INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE AMBIENTE Y DE RECURSOS NATURALES Acreditado bajo la Norma ISO/IEC 17025-2005 Resolución de Renovación 0339 de octubre 01 de 2008
* Registrado ante el INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO "ICA" por Resolución 03593 del 20 de diciembre de 2006 como "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas".		
PARÁMETROS ACREDITADOS IDEAM: DBO <sub>5</sub> , DQO, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, cloruros y sulfatos.		Página 1 de 3

#### 1. INFORMACIÓN DEL USUARIO.

<b>Cliente:</b> Catálisis Ambiental - Grupo de Investigación Universidad de Antioquia
<b>Dirección:</b> Sede de Investigación Universitaria, SIU torre 2, LAB.332, TEL: 2196509-2198535
<b>Solicitado por:</b> Ricardo Durán Barón. <b>Cargo:</b> Estudiante Doctorado de Ingeniería

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA RECIBIDA.

<b>Código de Laboratorio:</b> 10-069-1
<b>Procedencia:</b> Nueva esperanza, municipio de Chimichagua, Cesar.
<b>Sitio de muestreo:</b> Lote de Naranja. Profundidad 0-100 cm. <b>Fecha/hora:</b> 13-04-2011
<b>Tipo de muestra:</b> Suelo.
<b>Muestreado por:</b> Ricardo Durán Barón. C.C. 91.257.155
<b>Servicio solicitado:</b> Análisis de residuos de plaguicidas: Organofosforados, organoclorados, ditiocarbamatos, clorotalonil, clorpirifos y piretroides.
<b>Fecha de recepción:</b> Abril 15 de 2011. <b>Fecha de análisis:</b> Abril 26 a 29 de 2011 <b>Fecha de reporte:</b> Mayo 2 de 2011

#### 3. RESULTADO DE LOS ANÁLISIS

##### 3.1 ORGANOFOSFORADOS. MUESTRA CÓDIGO: 10-069-1

Plaguicida	Valor Obtenido (µg/g) n=2	*LDM (µg/mL)
Diazinón	< LDM	0,0008
Malatión	< LDM	0,0002
Etil Paratión	< LDM	0,0010
Metil Paratión	< LDM	0,0009
Ethión	< LDM	0,0011

\*LDM: Límite de Detección del Método. LDM en el extracto líquido. Cuando no se detecta la presencia de los compuestos analizados, no se reporta ND (No se Detecta) ni cero, sino <LDM (Menor del Límite de Detección del Método).

\* Ver Resolución 03893 de dic. 05. "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas". [www.ica.gov.co](http://www.ica.gov.co)

Ciudad Universitaria, Calle 67 No. 53-108. Laboratorio 20-240. Teléfonos 2195507/5512. Fax: 2119028





Universidad  
de Antioquia  
1803

LABORATORIO CENTRO DE INVESTIGACIONES  
AMBIENTALES Y DE INGENIERÍA  
ÁREA ANÁLISIS INSTRUMENTAL  
INFORME DE RESULTADOS  
LAB-CIA- 10-069

\* Registrado ante el INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO "ICA" por Resolución 03893 del 20 de diciembre de 2005 como "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas".



Acreditado bajo la  
Norma ISO/IEC  
17025-2005  
Resolución de  
Renovación 0338 de  
octubre 01 de 2008

PARÁMETROS ACREDITADOS IDEAM: DBO<sub>5</sub>, DQO, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, cloruros y sulfatos.

Página 2 de 3

3.2 ORGANOCOLORADOS. MUESTRA CÓDIGO: 10-069-1

Plaguicida	Valor Obtenido (µg /g) n=2	*LDM (µg/mL)	Plaguicida	Valor Obtenido (µg /g) n=2	*LDM (µg/mL)
α-BCH	< LDM	0,0003	Endrín	< LDM	0,0017
β-BCH Y γ-BCH (Lindano)	< LDM	0,0005	B-Endosulfan	< LDM	0,0002
δ-BCH	< LDM	0,0004	4-4'DDD	< LDM	0,0011
Heptacloro	< LDM	0,0006	Endrín Aldehído	< LDM	0,0006
Aldrín	< LDM	0,0005	Endosulfan Sulfato	< LDM	0,0003
Heptacloro Epoxi	< LDM	0,0057	4-4'DDT	< LDM	0,0005
α-Endosulfan	< LDM	0,0003	Metoxicloro	< LDM	0,0009
4-4'DDE	< LDM	0,0003			

\*LDM: Límite de Detección del Método. LDM en el extracto líquido. Cuando no se detecta la presencia de los compuestos analizados, no se reporta ND (No se Detecta) ni cero, sino <LDM (Menor del Límite de Detección del Método).

3.3. MUESTRA CÓDIGO: 10-069-1

Plaguicida	Valor Obtenido (µg/g) n=2	*LDM (µg/mL)
Ditiocarbamatos	< LDM	0.0012 mg/L. (Reportado como Ziram, ditiocarbamato de referencia.)
Clorotalonil	< LDM	0.0005
Clorpirifos	< LDM	0.0003
Cypermctrina	< LDM	0.0002
Deltametrina	< LDM	0.0001

\*LDM: Límite de Detección del Método. LDM en el extracto líquido. Cuando no se detecta la presencia de los compuestos analizados, no se reporta ND (No se Detecta) ni cero, sino <LDM (Menor del Límite de Detección del Método).

**Métodos Analíticos: Ditiocarbamatos (Mancozeb):** Método validado en nuestro laboratorio. IE-9301-035 "Método Normalizado para Análisis de Plaguicidas Ditiocarbamatos en agua, suelo y Vegetales" 2005. EPA 630 modificación de Keppel. Por este método todos los Ditiocarbamatos se transforman y reportan como Ziram (ditiocarbamato de referencia).

\* Ver Resolución 03893 de dic. 05. "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas". [www.ica.gov.co](http://www.ica.gov.co)

Ciudad Universitaria, Calle 67 No. 53-108. Laboratorio 20-240. Teléfonos 2195507/5512. Fax: 2119028



Universidad  
de Antioquia  
1803

LABORATORIO CENTRO DE INVESTIGACIONES  
AMBIENTALES Y DE INGENIERÍA

ÁREA ANÁLISIS INSTRUMENTAL

INFORME DE RESULTADOS

LAB-CIA- 10-069

\* Registrado ante el INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO "ICA" por Resolución 03893 del 20 de diciembre de 2006 como "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas".



Acreditado bajo la  
Norma ISO/IEC  
17025-2005  
Resolución de  
Renovación 0339 de  
octubre 01 de 2008

PARÁMETROS ACREDITADOS IDEAM: DBO<sub>5</sub>, DCO, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, cloruros y sulfatos.

Página 3 de 3

**Clorotalonil, Clorpirifos, Cipermetrina y Deltametrina en suelos:** IE-9301-054 Método implementado y validado en nuestro laboratorio. "Método Normalizado para análisis de clorotalonil, clorpirifos, y Cipermetrina y Deltametrina en suelos." Análisis por Cromatografía de Gases Trace-Ultra con detector ECD.

**Organoclorados y organofosforados.** Validado y normalizado en nuestro laboratorio. IE-9301-037 "Método estandarizado para análisis de organoclorados en suelos". IE-9301-040 "Método estandarizado para análisis de organofosforados en suelos" adaptados según: Ali Tor and al. Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil. Analytica chimica acta., 2006, en la extracción por disrupción sónica y mezcla de solventes de extracción: Acetona –éter de petróleo El análisis se hizo por Cromatografía de gases, equipo TRACE GC ULTRA con detector ECD, para organoclorados y para organofosforados con detector Masas.

#### 4. CONFIDENCIALIDAD

Los resultados reportados son válidos únicamente para las muestras recibidas y analizadas en el laboratorio; son de carácter confidencial y de propiedad del cliente.

#### 5. RESPONSABILIDAD.



  
Ing. Griselda María Sierra A.  
Coordinadora de Laboratorio (E)

  
Ing. Mary Luz Gallego Díez  
Responsable Área Análisis Instrumental (E)

\* Ver Resolución 03893 de dic. 05. "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas". [www.ica.gov.co](http://www.ica.gov.co)

Ciudad Universitaria. Calle 67 No. 53-108. Laboratorio 20-240. Teléfonos 2195507/5512. Fax: 2119028

Suelo lote "La Estancia"

 Universidad de Antioquia 1213	LABORATORIO CENTRO DE INVESTIGACIONES AMBIENTALES Y DE INGENIERIA ÁREA ANÁLISIS INSTRUMENTAL INFORME DE RESULTADOS LAB-CIA- 10-686	 RE ACREDITADO BAJO LA NORMA ISO/IEC 17025:06 RESOLUCIÓN 0839 DE OCTUBRE 1 DE 2008
	* Registrado ante el INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO "ICAT" por Resolución 0839 del 20 de diciembre de 2005 como "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas".	
PARÁMETROS ACREDITADOS IDEAM: DBO <sub>5</sub> , DQO, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, pH, conductividad de iones, alcalinidad, cloruro y sulfato.		Página 1 de 3

#### 1. INFORMACIÓN DEL USUARIO.

Cliente: Catalis Ambiental - Grupo de Investigación Universidad de Antioquia Dirección: Sede de Investigación Universitaria. SIU torre 2. LA B.332-333. TEL: 2196509 Solicitado por: Ricardo Durán Barón Cargo: Estudiante Doctorado de Ingeniería
--

#### 2. IDENTIFICACIÓN DE LA MUESTRA RECIBIDA.

Código de Laboratorio: 10-686-1 Procedencia: Valledupar, Cesar. Corregimiento Guacoeche, finca la Estancia Sitio de muestreo: Finca la Estancia, lote cultivo de mango vallenato Tipo de muestra: Suelo. Fecha/hora: 01-11-2010, 13:30 Muestreado por: Ricardo Durán Barón. C.C. 91.257.155 Servicio solicitado: Análisis de residuos de Organofosforados, organoclorados, ditiocarbamatos, clorotalonil, clorpirifos y piretroides. Fecha de recepción: Noviembre 2 de 2010. Fecha de reporte: Diciembre 3 de 2010
---



#### 3. RESULTADO DE LOS ANÁLISIS

##### 3.1 ORGANOFOSFORADOS. MUESTRA CÓDIGO: 10-686-1

Plaguicida	Valor Obtenido (µg/g) n=2	*LDM (µg/mL)
Diazinón	< LDM	0,0008
Malatión	< LDM	0,0002
Etil Paratión	< LDM	0,0010
Metil Paratión	< LDM	0,0009
Etión	< LDM	0,0011

\*LDM: Límite de Detección del Método. LDM en el método usado. Cuando no se detecta la presencia de los compuestos analizados, no se reporte ND (No se Detectó) ni cero, sino <LDM (Menor del Límite de Detección del Método).

\*Ver Resolución 0839 de día. 06. "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas". www.ica.gov.co  
 Ciudad Universitaria. Calle 67 No. 53-103. Laboratorio 20-240. Teléfonos 21966076612. Fax: 2118028

 Universidad de Antioquia 1212	LABORATORIO CENTRO DE INVESTIGACIONES AMBIENTALES Y DE INGENIERÍA ÁREA ANÁLISIS INSTRUMENTAL INFORME DE RESULTADOS LAB-CIA- 10-686	 REACREDITADO BAJO LA NORMA ISO/IEC 17025:05 RESOLUCIÓN 0839 DE OCTUBRE 1 DE 2008
	* Registrado ante el INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO (ICA) <sup>1</sup> por Resolución 0839 del 20 de diciembre de 2005 como Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas*.	
PARÁMETROS ACREDITADOS IDEAM: DBO <sub>5</sub> , DQO, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, pH, conductividad eléctrica, alcalinidad, cloruro y sulfato.		Página 2 de 3

### 3.2 ORGANOCORADOS. MUESTRA CÓDIGO: 10-686-1

Plaguicida	Valor Obtenido (µg/g) n=2	*LDM (µg/mL)	Plaguicida	Valor Obtenido (µg/g) n=2	*LDM (µg/mL)
α-BCH	< LDM	0,0003	Endrín	< LDM	0,0017
β-BCH Y γ-BCH (Lindano)	< LDM	0,0005	β-Endosulfan	< LDM	0,0002
δ-BCH	< LDM	0,0004	4-4'DDD	< LDM	0,0011
Heptacloro	< LDM	0,0006	Endrín Aldehído	< LDM	0,0006
Aldrín	< LDM	0,0005	Endosulfan Sulfato	< LDM	0,0003
Heptacloro Epoxi	< LDM	0,0057	4-4'DDT	< LDM	0,0005
α-Endosulfan	< LDM	0,0003	Metoxicloro	< LDM	0,0009
4-4'DDE	< LDM	0,0003			

\*LDM Límite de Detección del Método. LDM en el extracto líquido. Cuando no se detecta la presencia de los compuestos analizados, no se reporta ND (No se Detectó) ni cero, sino <LDM (Menor del Límite de Detección del Método).

### 3.3. MUESTRA CÓDIGO: 10-686-1



Plaguicida	Valor Obtenido (µg/g) n=2	*LDM (µg/mL)
Ditlocarbamatos	< LDM	0,0012 mg/L (Reportado como Ziram, ditlocarbamato de referencia.)
Clorotalonil	< LDM	0,0005
Clorpirifos	< LDM	0,0003
Cypermethina	< LDM	0,0002
Deltamethina	< LDM	0,0001

\*LDM Límite de Detección del Método. LDM en el extracto líquido. Cuando no se detecta la presencia de los compuestos analizados, no se reporta ND (No se Detectó) ni cero, sino <LDM (Menor del Límite de Detección del Método).

Métodos Analíticos: Ditlocarbamatos (Mancozeb): Método validado en nuestro laboratorio. IE-9201-035 "Método Normalizado para Análisis de Plaguicidas Ditlocarbamatos en agua, suelo y Vegetales" 2005. EPA 630 modificación de Keppel. Por este método todos los Ditlocarbamatos se transforman y reportan como Ziram (ditlocarbamato de referencia).

<sup>1</sup> Ver Resolución 0839 de día. 05. \*Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas\*. www.ica.gov.co

Ciudad Universitaria, Calle 87 No. 53-108. Laboratorio 20-340. Teléfonos 218560756-12. Fax: 2118028

 Universidad de Antioquia 1213	LABORATORIO CENTRO DE INVESTIGACIONES AMBIENTALES Y DE INGENIERIA  ÁREA ANÁLISIS INSTRUMENTAL  INFORME DE RESULTADOS  LAB-CIA- 10-696	 RE ACREDITADO BAJO LA NORMA ISO/IEC 17025:05 RESOLUCIÓN 0839 DE OCTUBRE 1 DE 2008
	* Registrado ante el INSTITUTO COLOMBIANO AGROPECUARIO "ICA" por Resolución 0839 del 20 de diciembre de 2005 como Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas*.	
PARÁMETROS ACREDITADOS IDEAM: DBO <sub>5</sub> , DQO, sólidos totales, sólidos suspendidos totales, sólidos disueltos totales, pH, conductividad deléctrica, alcalinidad, cloruro y sulfato.		Página 3 de 3

Clorotalonil, Clorpirifos, Cipermetrina y Deltametrina en suelos: IE-9301-054 Método implementado y validado en nuestro laboratorio. "Método Normalizado para análisis de clorotalonil, clorpirifos, y Cipermetrina y Deltametrina en suelos." Análisis por Cromatografía de Gases Trace-Ultra con detector ECD.

Organoclorados y organofosforados. Validado y normalizado en nuestro laboratorio. IE-9301-037 "Método estandarizado para análisis de organoclorados en suelos". IE-9301-040 "Método estandarizado para análisis de organofosforados en suelos" adaptados según: Ali Tor and al. Ultrasonic solvent extraction of organochlorine pesticides from soil. Analytica chimica acta., 2006, en la extracción por disrupción sónica y mezcla de solventes de extracción: Acetona -éter de petróleo. El análisis se hizo por Cromatografía de gases, equipo TRACE GC ULTRA con detector ECD, para organoclorados y para organofosforados con detector NPD.

#### 4. CONFIDENCIALIDAD

Los resultados del presente análisis se refieren únicamente a las muestras tomadas y enviadas por ustedes y recibidas en nuestro laboratorio. Dentro de la política de confidencialidad del laboratorio los resultados son de uso exclusivo del cliente.

#### 5. RESPONSABILIDAD.

Ing. Clara Inés Múnera H. MSc.  
Coordinadora de Laboratorio

Ing. Griselda María Sierra A.  
Responsable Área Análisis Instrumental

\*Ver Resolución 0839 de día. 05. "Laboratorio de Análisis de Residuos de Plaguicidas". [www.ica.gov.co](http://www.ica.gov.co)

Ciudad Universitaria, Calle 87 No. 63-103. Laboratorio 20-24-D. Teléfonos 218660766-12. Fax: 211 8028

### ***ANEXO 3. IMPACTOS DEL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN***

**PERTINENCIA SOCIAL.** El proyecto se socializó a la Gobernación del Departamento del Cesar y varias empresas interesadas (Andercol, Humax Pharmaceutical 2012 y 2013) en la posibilidad de producir pectina a base de cáscaras de naranja y mango en el país. En el departamento del Cesar se ha planteado la posibilidad de realizar un proyecto de producción tecnificada de 10.000 hectáreas nuevas de naranja y un ordenamiento de la producción actual para la producción de jugo y concentrado de naranja pero unido a nuevos productos como la producción de pectina y aceites esenciales.

Esta tesis permite visualizar la posibilidad de aprovechar los residuos industriales de una forma diferente a la tradicional (compost o alimentos para animales) en un producto de alto valor agregado como aceite esencial y pectina.

**APORTE A LA EDUCACIÓN.** Formación de personal altamente capacitado, un doctor y 9 estudiantes de pregrado finalizaron su trabajo de grado y continuidad de trabajos en cada grupo de investigación a partir de resultados de este proyecto. Estudiantes capacitados en metabolitos secundarios y como catadores de yogurt bajo en grasa producido con pectinas de naranja.

**APORTE A LA UNIVERSIDAD.** En la Universidad Popular del Cesar permitió la creación y fortalecimiento del Semillero Pectinas y Polisacáridos y el grupo Optimización Agroindustrial con varios artículos publicados, participación en eventos y tesis de pregrado y algunos materiales y reactivos para la ejecución de los mismos. Para la Universidad de Antioquia, el desarrollo de la tesis estuvo incluido dentro de un proyecto de Colciencias que permitió dotación en equipos, materiales y reactivos y el fortalecimiento del grupo Catálisis Ambiental con varios artículos publicados, trabajos publicados en eventos y tesis de pregrado

**APORTE AL CONOCIMIENTO.** Se actualizaron los estudios de suelos de cuatro unidades cartográficas en Colombia a un nivel detallado ya que antes de la realización de esta investigación, el estudio más actualizado era un estudio general de 1980.

Se realizó caracterización física y química al mango y naranja (pulpa, cáscara, semilla) producida en cuatro ecoregiones del departamento del Cesar permitiendo comparar su calidad con lo establecido en la Norma Técnica Colombiana.

Se determinó la extracción de aceite esencial sin solvente químico con agua y sin agua con dispositivo clevenger de cáscaras de mango y naranja producida en el departamento del Cesar y evaluación de la cantidad y calidad del mismo y el efecto de la extracción sobre la estructura de las cáscaras a usar para posterior extracción de pectina.

Se determinó la optimización de las condiciones de extracción de diferentes variables para obtener un mejor rendimiento y un mayor grado de esterificación de las pectinas obtenidas por calentamiento convencional y microondas de cáscaras de mango y naranja producidas en el departamento del Cesar.

Se determinó la cinética de extracción y degradación de las pectinas optimizadas de mango y naranja con calentamiento convencional y microondas, calculando  $k_p$ : coeficiente cinético,  $k_d$ : coeficiente de disminución degradación,  $D_{eff}$ : Difusividad de fase fluida y  $k_m$ : Coeficiente transferencia de masa, superando lo existente en la literatura que en una sola constante recogían todos los fenómenos de transferencia de masa.

Se analizó la reología dinámica de la pectina a diferentes condiciones de gelificación para conocer su comportamiento en la producción de gelatinas, espesantes, coagulantes, entre otros productos. Estas condiciones fueron probadas con éxito en la producción de bebida refrescante, yogurth light bajo en grasa tipo batido, producción de biofilms biodegradable.

Con las condiciones obtenidas anteriormente y las de producción de naranja en el departamento del Cesar se hizo un diseño general de la planta de producción de pectinas a ubicar en el municipio de Chimichagua en el Departamento del Cesar.

## ***ANEXO 4. PRODUCCIÓN CIENTÍFICA DERIVADA DE LA TESIS***

### **TRABAJOS PUBLICADOS (5)**

1. Durán, R.; Villa, A.; Ribeiro, R. y Rabi, J. Pectin extraction from mango peels in batch reactor: dynamic one-dimensional modeling and lattice boltzmann simulation. *Chemical product process modeling*. 10(3): 203-210. 2015
2. Durán, R. y Villa, A. Microwave assisted extraction of essential oil and pectin from orange peel in different stages of maturity. *Revista Facultad de Agronomía, Luz*. 31:145-158. 2014
3. Durán, R.; Villa, A. y Flórez, M. Aptitud del suelo para cultivo de mango vallenato en Guacoche, departamento del Cesar. *Revista Temas Agrarios*. 19(2): 185-193. 2014.
4. Durán, R. y Villa, A. Evolución de los parámetros de calidad de naranja valencia producida en el municipio de Chimichagua, Cesar – Colombia. *Revista Temas Agrarios*. 18(1): 66-74. 2013.
5. Durán, R.; Villa, A.; Montes, C. y Peláez, C. Aceite esencial obtenido de cáscaras de naranja en diferentes estados de madurez de dos cultivos en el municipio de Chimichagua, Colombia. *Revista Alimentos Hoy*. 21(26): 60-70. 2012
6. Durán, R.; Luquez, L; Mejía, J.; Pérez, L.: Sobral, P. Production and characterization of films based on blends of chitosan from blue crab (*Callinectes sapidus*) waste and pectin from Orange (*Citrus sinensis* Osbeck) peel. *Revista International Journal of Biological Macromolecules*. volumen 98: 676–683 Mayo 2017. ISSN: 0141-8130. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.02.004>.

### **TRABAJOS EN EVENTOS (16)**

#### **POSTER**

Ponencia “Películas biodegradables producidas con quitosano extraído de subproducto de jaiba (*Callinectes Sapidus*) y pectina extraída de cáscara de naranja (*Citrus Sinensis*)”. **Simposio Internacional de Innovación y Desarrollo de Alimentos, INNOVA 2015 y Décimo Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos, CIBIA**. Octubre 7-9 de 2015. LATU, Montevideo, Uruguay.

Ponencia: Pectin extraction from mango peels in batch reactor: dynamic one-dimensional modeling and lattice boltzmann simulation”. **17 World Congress on Food Science and Technology**”. IUFOST. Montreal, Canadá, agosto 17-21 de 2014



Ponencia: Comparación de parámetros moleculares de pectina extraída de cascaras de naranja por calentamiento convencional y microondas. Memorias libro resúmenes. **Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos** ISBN 978-84-9048-168-4. pág. 229. España 13-16 de enero 2014

Ponencia: “Comparison of molecular parameters of pectin extracted from vallenato mango peel by conventional and microwave heating”. **Seminario latinoamericano de la Ciencia de Alimentos.**, Campinas – Brasil –nov. 2013.

Ponencia: “The microstructure changes from orange and mango peels after essential oil and pectin extraction using conventional heating and microwave”. **Course advances in molecular structuring of food materials of the school of advanced science de la Universidad Sao Paulo**– Sao Paulo – Brasil, abril 2013.

Ponencia: “Optimum Extraction of Pectin of Vallenato Mango peel by Microwave Heating”. **16 World Congress on Food Science and Technology**”. IUFOST. Foz de Iguazu, Brasil. Agosto 2012.

Ponencia: “Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de mango usando metodología de superficie de respuesta”. **VIII Congreso Iberoamericano de Ingeniería de Alimentos**. CIBIA – Perú. Noviembre de 2011. Lima – Perú.

Ponencia: “Efecto del almacenamiento de cáscaras de naranja en el rendimiento y la calidad de pectina extraída”. **Memorias II Simposio Internacional y II Nacional Agroalimentario**. ISSN 2248-6178. Agosto 12 de 2011. Montería, Colombia.

Ponencia: “Extracción de aceite esencial y pectina de cáscara de naranja valenciana asistido por microondas con dispositivo clevenger”. **Memorias XXIX Congreso Latinoamericano de Química** – CLAQ 2010. ISBN: 978-958-99607-0-7. Sociedad Colombiana de Ciencias Químicas. Octubre 1 de 2010. Cartagena, Colombia

Ponencia: “Aceite esencial obtenido de cáscaras de naranja asistido por microondas sin solvente a diferentes estados de madurez de dos cultivos en el municipio de Chimichagua, Colombia”. **X Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos y XVI Seminario Latinoamericano de Ciencia y Tecnología de Alimentos**. Asociación Colombiana de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Sept. 21-24 de 2010. Bogotá, Colombia

Ponencia “Caracterización fisicoquímica y clasificación taxonómica de un suelo bajo un cultivo de naranja en el municipio de Chimichagua, Colombia”. **XVIII Congreso Latinoamericano de la Ciencia del Suelo**. Nov. 15 de 2009. San José de Costa Rica.

## **ORAL**

Ponencia: Comparación de parámetros moleculares de pectina extraída de cáscaras de naranja por calentamiento convencional y microondas”. **II jornada binacional de investigación**. Ponencia oral. Maracaibo, Venezuela, 26-28 de noviembre de 2014.

Ponencia: “Metabolitos secundarios: el valor oculto de las plantas”. **Congreso de Investigación, Desarrollo e Innovación.**– UPC - Valledupar. Noviembre 2012.

Ponencia: “Optimización de la extracción de pectinas a partir de cáscaras de naranja usando metodología de superficie de respuesta”. **Memorias XXVI Congreso Colombiano de Ingeniería Química.** ISSN 1692-925x. Septiembre 21-23 de 2011. Barrancabermeja, Colombia.

Ponencia: Evolución de la calidad de la naranja valenciana (*Citrus Sinensis*) producida en un inceptisol del municipio de Chimichagua, Colombia”. **IV Encuentro de investigación en posgrados – ENIP.** Diciembre 4 de 2009. Universidad nacional de Colombia. Bogotá

### **TRABAJOS DE PREGRADOS DIRIGIDOS POR RICARDO DURÁN**

“Evaluación del comportamiento reológico de pectinas obtenidas de cáscara de mango vallenato (*mangífera indica l.*) y naranja valenciana (*Citrus Sinensis Osbeck*) procedentes del departamento del Cesar y su aplicación en una matriz alimenticia”. Proyecto de grado 2013 (participación en Encuentro Departamental de Semilleros de Investigación 2012 en Valledupar y Encuentro Nacional de Semilleros de Investigación en Montería 2013). Estudiantes Orlando Calderón y José Bula. 2014.

“Obtención y evaluación de aceites esenciales y pectina a partir de subproductos de la naranja (*Citrus Sinensis Osbeck*) variedad valenciana cultivada en dos zonas corregimentales del municipio de Chimichagua para determinar su aplicación en la industria alimentaria”. UPC. Proyecto de grado 2013. (Participación en Encuentro Departamental de Semilleros de Investigación 2012 en Valledupar y Encuentro Nacional de Semilleros de Investigación en Montería 2013). Estudiantes: Felipe Villero y Jaime Dávila. 2012.

“Optimización de la obtención de aceites esenciales y pectinas a partir de desechos de mango vallenato”. UPC. (Participación en Encuentro Departamental de Semilleros de Investigación 2012 en Valledupar y Encuentro Nacional de Semilleros de Investigación en Montería 2013). Estudiantes: Jhonatan Cortés y Jorge Villero. 2012.

- “Evaluación de la pectina extraída de naranja valenciana como estabilizante en la elaboración de yogur bajo en grasa tipo batido”. UPC. Estudiantes: Juana Bermúdez y Carlos Guillen. 2012. Mención de honor IX premio a la investigación en Ciencia y Tecnología de alimentos. XIII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos. Armenia 2016.

### **PROYECTO FINANCIADO POR COLCIENCIAS Y LA UdeA EN EL CUAL SE REALIZÓ LA MAYOR PARTE DE LA TESIS.**

Proyecto financiado por Colciencias y UdeA “Estudio experimental para el diseño de una planta industrial para la producción de pectinas a partir de naranja y mango. Código: 111547922043. Aprobado en la Convocatoria 479 de 2008 de Colciencias.

## ***ANEXO 5. PASANTÍA EN EMPRESA DE LÁCTEOS. KLARENS S.A.***

La empresa KLARENS S.A. fundada en 1984, procesa más de 200 mil litros por día de leche, ubicada en Valledupar, departamento del Cesar, dedicada a la producción de lácteos y derivados lácteos (yogurth, queso, suero, leche entera y UHT) y otros productos como (Jugos, gelatinas) no realiza actividades de ciencia y tecnología que busquen la posibilidad de generar conocimiento hacia nuevos productos, productos innovadores; los métodos y los materiales usados son poco ortodoxos, con poca precisión, muchas veces al tanteo, en ollas o recipientes caseros que no garantizan un mínimo nivel de confianza, de repetibilidad y reproducibilidad. El servicio de vapor y su calidad es deficiente y variable y no permite reproducir las condiciones del proceso en cuanto a tiempos, esto dificulta establecer sistemas de control que permitan una estandarización del proceso y una calidad permanente del producto final. Por lo anterior, se propuso una pasantía para realizar un diagnóstico de las líneas de producción y hacer pruebas industriales para la posibilidad de producir la pectina que la empresa utiliza para varios de sus productos

La pectina en KLARENS S.A., se aplica en la producción de Klagourt (néctar y yogurt), yogurt, suero light y néctar de frutas. La pectina utilizada es GENU type LM-106 AS-YA con SAG de 20% o pectina de bajo ester amidada considerada pectina esterificada de lenta rapidez con alta reactividad al calcio, utilizada como agente espesante para incrementar la viscosidad del yogurt y actúa a un pH entre 4 y 5. Las soluciones de pectina presentan una viscosidad menor comparadas con aquella de otros espesantes naturales y la presencia de sales polivalentes ( $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Mg}^{2+}$ ) tiende a aumentar la viscosidad. Esto quiere decir que concentraciones altas de sales pueden gelatinizar las soluciones de pectinas LM y por otro lado, la viscosidad baja al aumentar la acidez.

### **A.5.1. Diseño de pruebas.**

Una vez conocido el uso de la pectina Klagourt (néctar y yogurt), yogurt, suero light y néctar de frutas y que para el proceso instaurado en lácteos del Cesar se usa pectina de baja esterificación se procedió a identificar de acuerdo a los resultados de los estudios de doctorado del pasante, cual ácido era el más adecuado y con qué residuos de frutas se podría trabajar.

El ácido que proporciona pectina de baja esterificación es la extraída con ácido cítrico (capítulo 3), el cual es aceptado para uso en procesos alimenticios, y presenta los mayores rendimientos lo que facilitó la decisión de la selección del ácido.

Se plantearon varias opciones para la consecución de la materia prima (cáscaras de naranja), como comprarlas a proveedores del municipio de Chimichagua, lugar de donde era oriunda la naranja que se utilizó en los ensayos presentados en el capítulo 1; adquirirla de expendios de jugos callejeros o formales o solicitarla al proveedor de pulpa de frutas de la empresa, cuya naranja procede del interior del país y de la producción del departamento del Cesar. Esta situación facilitaba la cantidad de cáscara que sería suministrada y en las condiciones que se deseara; además, se le proporcionaría al proveedor la posibilidad de deshacerse de las cáscaras, lo cual origina costos de transporte y problemas ambientales.

Se intentó conocer el proceso de preparación de la pulpa para dar indicaciones sobre la calidad de la cáscara, pero esto no fue posible.

### A.5.2. Proceso de extracción de la pectina

El proceso de extracción consiste en una extracción acuosa en ambiente ácido de las cáscaras de cítricos, mediante la cual la protopectina (insoluble) es hidrolizada y transformada en pectina soluble. El extracto es separado de las cáscaras y, mediante filtraciones sucesivas, es clarificado para garantizar una buena transparencia de la pectina en fase aplicativa. El jugo péctico es precipitado, purificado y filtrado. La pectina pura que se obtiene se seca y, después de un detallado análisis químico, es estandarizada con dextrosa y/o sales inorgánicas específicas para proveer al cliente un producto con un grado de gelificación constante e idóneo para la aplicación final.

La dosis típica de la pectina en los productos alimenticios está entre el 0,5 y el 1,0%. En la Tabla A5.1 y A5.2, se presenta el uso de las pectinas según su grado de esterificación.

*Tabla A5.8 Dosis de pectina en jugos de fruta y bebidas*

Grado de esterificación	Dosis indicada (%)	Ventajas principales
64 – 67	0,2 - 0,4%	Buena estabilidad para fibras y células en suspensión Elevada viscosidad Buena paladaridad Buena conservación de los aromas originales

*Tabla A5.9 Dosis de pectina en bebidas con base a leche/yogurt y fruta*

Grado de esterificación	Dosis indicada (%)	Ventajas
70 – 72	0,3 - 0,5%	Buena protección de las proteínas en ambiente ácido

Por decisión del Jefe de Calidad, se estableció que el proceso se realizaría en una marmita de 200 L, con agitación y suministro de vapor de forma manual (abriendo y cerrando la válvula de forma manual).

A continuación se presenta el procedimiento para producir 1.5 kg de pectina.

1. Pesar 25,51 kg de cáscara de naranja fresca (12,8 kg en base seca), preferiblemente cortadas en tamaños de 0,5 x 2 cm
2. Agregar en un recipiente (marmita) de 200 L
3. Adicionar 71 L de agua
4. Colocar el agitador a más o menos 200 rpm
5. Calentar hasta 80°C y mantener esta temperatura durante 10 min
6. Agregar 7,1 kg de ácido cítrico anhidro, malla 30-100 BP 98, USP24 con pureza del 99,85% suministrado por GMP.
7. Medir el pH que debe estar entre 1,5-2,0
8. Calentar hasta 90°C y mantener durante 60 min.
9. Enfriar hasta 40°C
10. Filtrar en filtro de placas o en un lienzo de organza o chiffon.
11. Calentar la solución a 90°C para evaporación de agua hasta tener 35,5 L (la mitad del volumen inicial de agua).
12. A la solución resultante y cuando se encuentre a temperatura ambiente se le agregan 35 L de alcohol (etanol) al 96 %
13. Agitar a 200 rpm
14. Dejar en reposo por 2 h o más.
15. Filtrar en filtro de placas o en un lienzo de organza o chiffon
16. Extraer la torta o material presente en el lienzo
17. Secar la torta a 40 - 50 °C.
18. Moler y almacenar en frasco o bolsa a temperatura ambiente y en un lugar seco.
19. De la solución resultante se puede recuperar el etanol por destilación o utilizarlo en otros procesos que lo requieran en menor concentración.

En las Tablas A5.3, A5.4, A5.5 se establecen las necesidades de materia prima, elementos y equipos y la forma y cantidad de ácido cítrico para aplicar, previos ensayos realizados en el laboratorio de Klarens Lácteos del Cesar.

**Tabla A5.10** *Requerimientos de materia prima e insumos*

Producción de pectina (kg)	Cáscara seca (kg)	Cáscara húmeda (kg)	Naranja (kg)	Naranjas unidades	Agua para extracción (1:10) (L)	Ácido cítrico commercial (kg)	Evaporación a 80°C (L)	Alcohol al 96% (L)
1,5	7,143	25,5	57,07	285,35	71,43	7,14	35,71	35,71

**Tabla A5.11** *Elementos y equipos requeridos*

Utensilios	Cantidad
------------	----------

Marmita de 200 L con presencia de vapor	1
Cuchillo	2
Fuente de agua potable	1
Agitador mecánico o agitador manual	1
Termocupla o termómetro de mercurio	1
Balanza y báscula	1
Potenciómetro o peachímetro	1
Lienzo de organza o chiffon, m	1
Baldes	1
Estufa de secado	1
Molino de bolas	1
Tinas de leche de 40 L	6
Coladores comerciales	3
Espátula	2

*Tabla A5.12 Condiciones de pH en obtención de pectina al agregar el ácido cítrico comercial*

Cantidad de ácido cítrico (kg)	T (°C)	pH
0	41	4,63
3,52	40	2,56
5,28	39,9	2,35
7,14	38	2,0
9,56	38	1,5

### A.5.3.Montaje de pruebas

Los pasos utilizados en la obtención de 1,5 kg de pectina de cáscara de naranja se presentan a continuación, incluyéndose fotografías relacionadas con cada etapa.

- a. **Preparación de materiales e insumos.** Se realizó en el laboratorio de calidad de Klarens Lácteos del Cesar, con el apoyo de un operario. Las muestras de cáscaras de naranja se recibieron con el bagazo, vesículas y jugo disgregado. Las cáscaras se lavaron y se retiró manualmente el bagazo, reduciendo posteriormente el tamaño para alcanzar un área de aproximadamente 3 cm<sup>2</sup>. Allí también se pesó la materia prima e insumos (Figura A.3.1).



*Figura A5.6 Preparación de materiales e insumos*

**b. Inactivación de enzimas**



*Figura A5.7 Inactivación de enzimas*

La inactivación de enzimas se realizó a 90°C por 10 min con agitación manual permanente, Figura A3.2, y se dejó enfriar durante 40 min.

**c. Extracción**



*Figura A5.8 Proceso de extracción de pectina con cáscara de naranja*

La etapa de extracción se realizó a las condiciones de tiempo, temperatura y pH establecidos en A.3.2. Se dejó enfriar (punto crítico, que requiere más de tres horas de enfriamiento con



ayuda de agua fría externa) y al siguiente día se procedió a la filtración, después de ser descargada en tinas de leche de 40 L.

#### **d. Filtración**

La filtración se realizó en filtros plásticos (Figura A5.4) y posteriormente con telas de organza o chifón.



*Figura A5.9* Proceso de filtración del extracto de pectina de naranja

#### **e. Precipitación**

La precipitación se realizó con etanol al 96% en proporción 1:1, agregando directamente sobre la tina de leche y agitación manual (Figura A.5.5).



*Figura A5.10* Proceso de precipitación (adición de alcohol y agitación manual)

#### **f. Filtrado**





*Figura A5.11* Proceso de filtrado de pectina con alcohol

La filtración se realizó desde la tina de precipitación sobre un lienzo de organza o chifon (Figura A.5.6) utilizado por la empresa para filtrar la leche cruda recibida y eliminar partículas visibles. Este proceso se realizó relativamente fácil, pero el material quedó muy húmedo con gran cantidad de alcohol.

#### **g. Secado**

A pesar que se informó que se necesitaba una estufa para el secado de la muestra, desde los días iniciales de la pasantía, esta no se tuvo a tiempo y fue necesario secar al aire ambiente en el suelo del tercer piso del edificio de producción de leche ultra pasteurizada UHT, Figura A5.7. A partir de este momento empieza a deteriorarse la muestra pues el secado es muy lento, los días fueron muy fríos y la velocidad de secado no fue la adecuada. .



*Figura A5.12* Secado de pectina al aire

Posteriormente la pectina se ubicó en bandejas de acero y se secaron en el laboratorio en una estufa con temperatura controlada (no mayor de 60°C), pero no fue posible secar la pectina y se optó por secar en una estufa a gas con un control de temperatura no muy confiable. (Figura A.5.8)



*Figura A5.13 Muestra para secar y secado en estufa*

#### **h. Molienda y tamizado**

El secado inadecuado ocasionó que la pectina se endureciera y formará costras muy fuertes para ser triturada y molida y no se disponía en Klaren's de un molino para realizar dicha labor. (Figura A.5.9)



*Figura A5.14 Estado de la pectina para molienda y tamizado*

Se alquiló un molino de tornillo (para hacer arepas), tamaño industrial, eléctrico, pero el tamaño de la molienda no cumplió con los requisitos exigidos de pulverizar y tamizar en malla 60 quedando en trozos aun muy grandes (Figura A.5.10).



**Figura A5.15** Molienda de pectina en molino de tornillo

Ante la dificultad se viajó a la ciudad de Medellín, a la Universidad de Antioquia, donde se consiguieron dos molinos de bolas, uno de laboratorio y uno industrial y se procedió a realizar la molienda y el tamizado. Las condiciones de operación fueron: 250 rpm durante 3 y 6 horas con 30 minutos de reposo después de cada hora de trabajo, bolas de acero o de porcelana de 6,7 g. cantidad de bolas: 10. Relación peso/ muestra: 10:1. Tamizado en malla No 60. El porcentaje de pérdidas después de tamizar fue del 35,4%.

Rendimiento antes de molienda: se obtuvo 2,8 kg de muestra antes de triturado, tamizado y molienda para un rendimiento del 39,2 %.

Rendimiento final: utilizando las pérdidas del 35,4% en la molienda, se obtuvo 1,8 kg de pectinas, cercano a lo propuesto de 1,5 kg para un rendimiento del 25% con un porcentaje de humedad de 7,3%

#### **A.3.4. Revisión de calidad del producto**

Se procedió a revisar la calidad de la pectina obtenida, para verificar los posibles usos en la industria. Para esto se cuantificó el grado de esterificación y el contenido de ácido galacturónico, siguiendo la metodología (Bocheck, 2001).

**Tabla A5.6** Calidad de la pectina obtenida

Número muestra	Peso pectina (g)	N NaoH	V <sub>1</sub> (mL)	V <sub>2</sub> (mL)	Kf (grupos carboxilos libres)	Ke (grupos carboxilos esterificados)	Kt (total grupos carboxilos)	ED (grado de esterificación)	Número de grupos metoxilados
1	0,2042	0,0941	11,7	1,3	24,28	2,698	26,977	10,00	1,75
2	0,2005	0,0941	11,5	1,5	24,30	3,170	27,474	11,54	2,01
3	0,2044	0,0941	11,9	1,3	24,67	2,695	27,365	9,85	1,72
Promedio					24,41	2,85	27,27	10,46	1,82



**Tabla A.5.7.** *Contenido de ácido galacturónico muestra de pectina*

Muestra	Peso	ABS	AGA curva	% AGA
1	19,7	0,446	48,2	12,23
2	13,3	0,5597	59,57	22,39
3	15,5	0,717	75,3	24,29
Promedio				19,6

Se observa en la Tabla A5.6 y A.5.7, que el grado de esterificación es muy bajo (10,46%), al igual que el porcentaje de ácido galacturónico (19,6%), lo que origina que la capacidad de gelificación o espesante sea muy débil y no contribuya fuertemente a las necesidades que se requieren en los productos Klarens, como se ve en la Figura A5.11.



**Figura A5.16** *Capacidad de gelificación de pectinas obtenidas preparadas a diferentes concentraciones*

Las pruebas de solubilidad del producto se presentan en la Tabla A5.8

**Tabla A5.8** *Resultados de pruebas de solubilidad de la pectina obtenida*

Cantidad preparada de pectina (g)	Cantidad disuelta de pectina (g)
0,1	0,09
0,2	0,17
0,3	0,25
0,4	0,32
0,5	0,41
0,6	0,5
0,7	0,53
0,8	0,59
0,9	0,67

1,0

0,75

---

## ANEXO 6. RESULTADOS DEL SOFTWARE ASPEN PARA CADA UNIDAD DE LA PLANTA DE PRODUCCIÓN DE PECTINAS

**Tabla A6.1 Reactor de rendimiento**

RectYield	
Namer	REACTOR
Property method	UNIQUEAC
Use true species approach for electrolytes	YES
Free-water phase properties method	STEAM-TA
Water solubility method	3
Specified pressure [bar]	1
Specified temperature [C]	85
Outlet temperature [C]	85
Outlet pressure [bar]	1
Calculated heat duty [Gcal/hr]	0,37803743
Net heat duty [Gcal/hr]	0,37803743
Calculated vapor fraction	0
Total feed stream CO2 e flow [kg/hr]	0
Total product stream CO2 e flow [kg/hr]	0
Net stream CO2 e production [kg/hr]	0
Utility CO2 e production [kg/hr]	104,071481
Total CO2 e production [kg/hr]	104,071481
Utility usage [kg/hr]	722,105157
Utility cost [\$ /hr]	3,00725751
Utility ID	VAPOR

**Tabla A6.2 Calentadores**

Name	ENFR-CON	EVAPORAD
Property method	UNIQUEAC	UNIQUEAC
Use true species approach for electrolytes	YES	YES
Free-water phase properties method	STEAM-TA	STEAM-TA
Water solubility method	3	3
Specified pressure [bar]	1	1,01325
Specified temperature [C]	50	100
Calculated pressure [bar]	1	1,01325
Calculated temperature [C]	50	100
Calculated vapor fraction	0	0,43133915
Calculated heat duty [Gcal/hr]	-0,070745344	0,69150606
Net duty [Gcal/hr]	-0,070745344	0,69150606

First liquid / total liquid	1	1
Total feed stream CO2e flow [kg/hr]	0	0
Total product stream CO2e flow [kg/hr]	0	0
Net stream CO2e production [kg/hr]	0	0
Utility CO2e production [kg/hr]	0	0
Total CO2e production [kg/hr]	0	0
Utility usage [kg/hr]	14188,5416	
Utility cost [\$/hr]	0,06279368	
Utility ID	CW	

**Tabla A6.3. Flash**

Name	FLASH
Property method	UNIQUAC
Use true species approach for electrolytes	YES STEAM- TA
Free-water phase properties method	TA
Water solubility method	3
Flash specification	TV
Temperature [C]	100
Pressure [bar]	0,07999335
Specified vapor fraction	0,5
Outlet temperature [C]	100
Outlet pressure [bar]	1,01282395
Vapor fraction	0,5
Heat duty [Gcal/hr]	0,1032248
Net duty [Gcal/hr]	0,1032248
First liquid / total liquid	1
Total feed stream CO2e flow [kg/hr]	0
Total product stream CO2e flow [kg/hr]	0
Net stream CO2e production [kg/hr]	0
Utility CO2e production [kg/hr]	0
Total CO2e production [kg/hr]	0

**Tabla A6.4 Filtros**

Name	FILTRO	PRENSA	SEPARADO
Property method	UNIQUAC	UNIQUAC	UNIQUAC
Use true species approach for electrolytes	YES STEAM- TA	YES STEAM- TA	YES
Free-water phase properties method	TA	TA	STEAM-TA
Water solubility method		3	3

Inlet flash pressure [bar]	0	0	0
Heat duty [Gcal/hr]	0	-2,4751E-05	-2,6276E-05
Total feed stream CO2e flow [kg/hr]	0	0	0
Total product stream CO2e flow [kg/hr]	0	0	0
Net stream CO2e production [kg/hr]	0	0	0
Utility CO2e production [kg/hr]	0	0	0
Total CO2e production [kg/hr]	0	0	0

**Tabla A6.5 Torre de destilación**

RadFrac	
Name	DESTIL
Property method	UNIQUAC
Use true species approach for electrolytes	YES
Free-water phase properties method	STEAM-TA
Water solubility method	3
Number of stages	43
Condenser	TOTAL
Reboiler	KETTLE
Number of phases	2
Free-water	NO
Top stage pressure [bar]	1
Specified reflux ratio	4
Calculated molar reflux ratio	4
Calculated bottoms rate [kmol/hr]	73,6151871
Calculated boilup rate [kmol/hr]	158,553742
Calculated distillate rate [kmol/hr]	31,5493659
Condenser / top stage temperature [C]	77,4974175
Condenser / top stage pressure [bar]	1
Condenser / top stage heat duty [Gcal/hr]	1,47477856
Condenser / top stage reflux rate [kmol/hr]	126,197464
Reboiler pressure [bar]	1
Reboiler temperature [C]	99,6741364
Reboiler heat duty [Gcal/hr]	1,54621891
Total feed stream CO2e flow [kg/hr]	0
Total product stream CO2e flow [kg/hr]	0
Net stream CO2e production [kg/hr]	0
Utility CO2e production [kg/hr]	425,66497
Total CO2e production [kg/hr]	425,66497



Condenser utility usage [kg/hr]	295778,575
Condenser utility cost [\$/hr]	1,30901581
Condenser utility ID	CW
Reboiler utility usage [kg/hr]	2953,49762
Reboiler utility cost [\$/hr]	12,3000477
Reboiler utility ID	VAPOR
Basis for specified distillate to feed ratio	MOLE
Specified distillate to feed ratio	0,3
Basis for specified bottoms to feed ratio	MOLE
Specified bottoms to feed ratio	
Basis for specified boilup ratio	MOLE
Specified boilup ratio	
Calculated molar boilup ratio	2,15381836
Calculated mass boilup ratio	2,11503289

**Tabla A6.6 Utilities**

Name	CW	VAPOR
Utility type	WATER	STEAM
Specified energy price [\$/kJ]	2,12E-07	0,0000019
Specified inlet pressure [atm]	1	
Specified outlet pressure [atm]	1	
Specified inlet temperature [C]	20	125
Specified outlet temperature [C]	25	124
Specified inlet vapor fraction		1
Specified outlet vapor fraction		0
Specified CO2 emission factor [kg/cal]		2,34E-07
Specified CO2 energy source efficiency factor	1	0,85
Calculated heating/cooling value [kcal/kg]	-4,98608987	523,521299
Calculated mass price		
Calculated inlet enthalpy [kcal/kg]	-3794,41312	-3166,73206
Calculated outlet enthalpy [kcal/kg]	-3789,42703	-3690,25336
Calculated inlet pressure [bar]	1,01325	2,32178779
Calculated outlet pressure [bar]	1,01325	2,25120518
Calculated inlet temperature [C]	20	125
Calculated outlet temperature [C]	25	124
Calculated inlet vapor fraction	0	1
Calculated outlet vapor fraction	0	0
Calculated purchase price [\$/cal]	8,876E-10	7,9549E-09
Calculated total cost [\$/hr]	1,37180949	15,3073052
Calculated total usage rate [kg/hr]	309967,117	3675,60277

Calculated CO2 emission factor [kg/cal]	2,34E-07
Calculated CO2 emission rate [kg/hr]	529,736451

---